PRESS MARK
Press No. ...71.....
Shelf No. ....4.....
Book No. ...28.....

R.C.P. EDINBURGH LIBRARY
R28043F0236

Die Methodik

der

Stoffwechseluntersuchungen.

Die Methodik

der

Stoffwechseluntersuchungen.

Von

Professor Dr. **L. Mohr**
Direktor

und Dr. **H. Beuttenmüller**
I. Assistent

der

mediz. Universitätspoliklinik in Halle a. S.

Mit 20 Abbildungen im Text.

BIBLIOTH
COLL. REG.
MED. EDIN.

Wiesbaden.
Verlag von J. F. Bergmann.
1911.

Nachdruck verboten.
Übersetzungsrecht in alle Sprachen vorbehalten.

Druck von Carl Ritter, G. m. b. H., Wiesbaden.

Vorwort.

»Die Methodik der Stoffwechseluntersuchungen« verdankt ihre Entstehung einer Anregung, die von den Teilnehmern an den von mir seit einigen Jahren abgehaltenen praktischen Kursen über Stoffwechselkrankheiten und Stoffwechseluntersuchungen ausging. Ich glaubte dieser Anregung um so eher nachkommen zu sollen, als es ausser der von C. von Noorden vor 18 Jahren verfassten kurzen »Methodik der Stoffwechseluntersuchungen« eine Zusammenfassung der praktisch wichtigen und ohne Anwendung umständlicher technischer Apparate ausführbaren Untersuchungsmethoden nicht gibt, und ich mich selbst von dem Bedürfnis nach einer solchen in einer Zeit, in der das Interesse für diese Seite der klinischen Medizin besonders rege ist, überzeugen konnte.

Aufnahme haben nur solche Methoden gefunden, die unbeschadet ihrer Exaktheit möglichst einfach sind, an die technischen Fertigkeiten des Untersuchers und die Ausstattung des Laboratoriums möglichst geringe Anforderungen stellen. Ebenso war bei der Beschreibung der Ausführung die Rücksicht auf den im chemischen Arbeiten weniger Gewandten maßgebend. Daher die dem Sachkundigen vielleicht zu sehr auf Selbstverständlichkeiten eingehende Schilderung der technischen Manipulationen, welche die Erlernung und Ausführung auch ohne die helfende Hand des Lehrers ermöglichen soll.

Ich möchte wünschen, dass diese Absicht erreicht wird und dass das Büchlein mithilft zur Verbreitung funktionell-diagnostischer Untersuchungsmethoden, die dem Kliniker vielfach unentbehrlich geworden sind.

Halle, Oktober 1910.

L. Mohr.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 1

Allgemeine Versuchsbedingungen 2

Der Energiestoffwechsel 6
Bestimmung des (Energie-) Umsatzes nach Pettenkofer-Voit 9
Bestimmung des (Energie-) Umsatzes nach Zuntz-Geppert 11
Der Eiweissstoffwechsel 21
Kohlehydrat- und Fettstoffwechsel 22
Nukleinstoffwechsel 23
Salzstoffwechsel 23
Wasserstoffwechsel 24
Kalorimetrie der Nahrung, des Harns, Kotes etc. 24

Analyse des Harns 31

Wasserbestimmung im Harn 31
Die Kohlenstoffbestimmung im Harn 32
Gesamtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl 33
Ammoniakbestimmung nach Schlösing-Neubauer 37
Ammoniakbestimmung nach Krüger-Reich-Schittenhelm 39
Harnstoffbestimmung nach Pflüger-Bleibtreu 41
Harnstoffbestimmung nach Mörner-Sjöqvist-Folin 43
Kombinierte Ammoniak- und Harnstoffbestimmung nach Spiro 46
Harnsäurebestimmung nach Ludwig-Salkowski 48
Bestimmung der Harnsäure und Purinbasen im Harn nach Krüger und Schmid 50
Titrimetrische Harnsäurebestimmung nach Hopkins-Folin-Shaffer . . . 53
Purinbasen-Bestimmung nach Camerer-Arnstein 55
Bestimmung des Aminosäurenstickstoffs nach Krüger-Schmid 57
Aminosäurenbestimmung durch Formoltitration von Henriques-Frey-Gigon 59
Eiweissbestimmung, gewichtsanalytisch mit Essigsäurefällung (Verfahren zur Enteiweissung) 61
Getrennte Albumin- und Globulin-Bestimmung nach Hofmeister und Pohl 62
Polarimetrische Zuckerbestimmung 64
Zuckerbestimmung durch Vergärung nach Lohnstein 69
Titrimetrische Bestimmung des Traubenzuckers nach Pavy-Sahli 71
Gravimetrische Zuckerbestimmung nach Allihn-Pflüger (mit Kontrolle nach Volhard) 74
Bestimmung der gepaarten Glukuronsäuren nach Neuberg und Neimann . 79
Bestimmung der Pentosen nach Neuberg und Wohlgemuth 81
Azetonbestimmung nach Messinger-Huppert 82
Azetonbestimmung nach Merk 86
Getrennte Bestimmung von Azeton u. Azetessigsäure nach Embden u. Schliep 87

Seite

Bestimmung der β-Oxybuttersäure nach Magnus-Levy 88
Kalium- (und Natrium-) bestimmung nach Autenrieth und Bernheim . . 91
Kalzium und Magnesium, Gewichtsanalyse 93
Kalzium und Magnesium, titrimetrische Bestimmung 95
Chlorbestimmung nach Volhard-Falck (Modifikation von Arnold) . . . 97
Chlorbestimmung nach Mohr 99
Phosphorsäurebestimmung nach Pinkus-Neubauer 100
Schwefelbestimmung 102
Gesamtschwefel im Urin nach Schulz-Konschegg 105
Neutralschwefel 107
Hippursäure- und Benzoesäurebestimmung nach Wiechowski 107
Oxalsäurebestimmung nach Autenrieth und Barth 110
Indikanbestimmung nach Obermayer-Wang-Maillard 112
Homogentisinsäure nach Baumann 113
Phenolbestimmung nach Kossler-Penny-Neuberg 115
Kreatininbestimmung nach Folin 118
Zystinbestimmung nach Gaskell 120
Trockene Veraschung von festen und flüssigen Substanzen 121
Feuchte Veraschung nach Neumann 123
Veraschung grosser Mengen Harn nach Neumann 124
Salzsäurebestimmung in festen und flüssigen Substanzen nach Neumann . . 125
Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach Neumann 127
Eisenbestimmung nach Neumann 129

Analyse der Fäzes 132

Trocknung und Bestimmung der Trockensubstanz 132
Gesamtstickstoff nach Kjeldahl 133
Purinbasenbestimmung nach Krüger und Schittenhelm 134
Kohlehydrate nach Liebermann 137
Fett, Fettsäuren und Seifen 138
Fettbestimmung nach Kumagawa und Suto 141
Mineralbestandteile 143
Schwefelbestimmung in festen Substanzen von Neumann und Meinertz . 144
Zellulosebestimmung im Kot nach Simon und Lohrisch 145

Analyse der Nahrung 146
Trockensubstanz und Wassergehalt der Nahrung 146
Stickstoffbestimmung in der Nahrung 147
Fettbestimmung in der Nahrung 147
Kohlehydrate und Purinkörper 147
Salzgehaltbestimmung in der Nahrung 147

Chemische Untersuchung des Blutes 148
Vorbemerkung 148
Stickstoffbestimmung im Blut und Blutserum 148
Reststickstoffbestimmung im Blute 148
Harnsäurebestimmung im Blute 149
Zuckerbestimmung im Blute mit Reduktionsmethode 149
Kolorimetrische Blutzuckerbestimmung nach Reicher und Stein 150
Fettbestimmung im Blute nach Klemperer und Umber 150
Lecithinbestimmung im Blute nach Peritz und Glikin 152
Nachtrag: Ammonikakbestimmung im Harn durch Formoltitration nach Ronchèse-Malfatti 153
Einige Bemerkungen zu Stoffwechselversuchen am Tiere 153

Seite

Tabellen. Analyse des normalen Harns 154
Analyse des normalen Kotes 154
Elementare Zusammensetzung und Kalorienwert der Nahrung 155
Rohe Speisen 155
Fleischkonserven 157
Gekochte Speisen 158
Alkoholika 160
Mineralstoffgehalt vegetabilischer Nahrungs- und Genussmittel 161
Mineralstoffgehalt animalischer Nahrungs- und Genussmittel 163
Purinbasengehalt der Nahrungsmittel 164
Oxalsäuregehalt von Nahrungsmitteln 165
Kochsalzgehalt von Nahrungsmitteln 166
Standardkost bei Diabetes 168
Äquivalenttabelle für Kohlehydrate 169
Tabelle der wichtigsten Atomgewichte 170

Anhang: Thermobarometer nach Zuntz-Geppert 171

Register 173

Bis in die frühesten Zeiten ärztlicher Forschung und Tätigkeit lässt sich das Bestreben verfolgen, Einblick in das chemische Geschehen im Organismus zu erhalten. Aus vielen Spekulationen über Krankheitsursache und Krankheitswesen, sowie aus therapeutischen Maßnahmen spricht dieser Wunsch und — auch die Unzulänglichkeit der ihnen zu grunde liegenden Vorstellungen. Erst der Besitz exakter Forschungsmethoden und der damit gewonnenen Erfahrungen über die Grundlinien des Stoffwechsels beim Gesunden, die wir hauptsächlich Pettenkofer, Voit, Pflüger, Rubner, Zuntz, Tigerstedt und vielen anderen verdanken, ermöglichte eine fruchtbringende Arbeit auch auf pathologischem Gebiete. Die praktischen Erfolge, welche seit dieser Zeit auf dem Gebiete der Volks- und Krankenernährung zu verzeichnen sind, haben erwiesen, dass die Erforschung der Stoffwechselvorgänge nicht nur grosses wissenschaftliches Interesse hat. In der Hand des Klinikers bewährt sich die Methode der Stoffwechseluntersuchungen immer mehr als ein funktionell-diagnostisches Untersuchungsprinzip, je tiefer man in die chemischen Vorgänge in krankhaften Zuständen eindringt. Sie arbeitet allerdings unter schwierigeren Voraussetzungen als andere klinische Methoden, indem sie theoretische und manuelle Vorkenntnisse fordert, welche dem in der Praxis stehenden Arzte abgehen, und indem sie Versuchsbedingungen verlangt, die nur unter klinischen Verhältnissen durchführbar sind. Hier aber ist sie ein integrierender Bestandteil der klinischen Krankenbeobachtung und als solche im Stande, für Diagnose, Therapie und pathogenetische Forschung wichtige Aufschlüsse zu geben.

Die Aufgaben des Stoffwechselversuches sind mannigfaltige. Generell unterscheidet man Versuche zur Feststellung des Gesamtstoffwechsels oder einzelner seiner Komponenten — Eiweiss-, Fett-, Kohlehydrat-, Nuklein-, Mineral- und Wasser-Stoffwechsel. Hierbei handelt es sich darum, die Veränderungen zu ermitteln, welche der Körper unter bestimmten Einflüssen innerhalb einer bestimmten Versuchszeit erleidet — Bilanzversuche. Versuche, welche die mit der Umwandlung der organischen

Stoffe — Eiweiss, Fett, Kohlehydrate — verbundenen physikalischen Wirkungen der Wärmebildung messen oder berechnen, werden als Energiebilanzversuche bezeichnet. Ausser der Bestimmung des Gesamtstoffwechsels, die durch die Analyse des Anfangs- und Endzustandes der am Stoffwechsel beteiligten Stoffe ermöglicht wird, kommt noch die Feststellung des intermediären Stoffwechsels in Betracht, d. h. die Erforschung der einzelnen chemischen Etappen, welche die organischen Stoffe bis zu ihrer Ausscheidung in Harn, Atemluft usw. durchlaufen. Im Harn finden sich schon in der Norm solche intermediäre Stoffwechselprodukte. Unter besonderen pathologischen Zuständen ist es möglich, einen tieferen Einblick in den intermediären Stoffwechsel am unversehrten Körper zu gewinnen, z. B. in den des Eiweissabbaues bei der Cystinurie, Alkaptonurie, beim Diabetes (Aceton, Oxybuttersäure). Sonst dienen dazu Versuche am besonders zu diesen Zwecken vorbereiteten Tier oder an isolierten Organen, die mit Hilfe besonderer Apparate durchblutet oder unter Zusatz der zu prüfenden Substanzen digeriert werden. Die hierbei in Betracht kommenden Methoden sollen im folgenden nicht behandelt werden, da hier nur die am Menschen anwendbaren in Frage kommen.

Stoffwechselversuche verlangen die Innehaltung bestimmter allgemeiner Regeln, die für die angestrebten Ziele von der grössten Bedeutung sind und deren Vernachlässigung das Resultat des Versuches in Frage stellen kann. Sie sollen den speziellen Versuchsanordnungen vorausgestellt werden.

Allgemeine Versuchsbedingungen.

Bilanzversuche erfordern die genaue Kenntnis der Einnahmen hinsichtlich Quantität und Qualität und die der Ausgaben.

Die Zusammenstellung der Nahrung ist von der grössten Wichtigkeit. Sie muss folgende Bedingungen erfüllen: dem Kalorienbedürfnis genügen, leicht analysierbar sein, was gleichbedeutend mit möglichst einfacher Zusammensetzung ist, und gleichmäßig zusammengesetzt sein.

Das erste Erfordernis wird erfüllt, indem man nach bestimmten Normen das Kalorienbedürfnis des Versuchsindividuums feststellt. Bekanntlich ist dieses abhängig von der Beschäftigung, dem Ernährungszustande, dem Geschlecht und dem Alter. Bei mageren Personen ist das Kalorienbedürfnis etwas höher als bei fetten, bei Frauen etwas niedriger

als bei Männern, bei Greisen etwa um denselben Wert niedriger als bei Personen im mittleren Lebensalter und bei Kindern und Wachsenden relativ bedeutend höher als bei den Letzteren[1]). Die folgende Zusammenstellung orientiert über die mittleren, bei der Abmessung des Nahrungsquantums in Betracht kommenden Werte.

Bei absoluter Bettruhe	24—30 Kalor.
Bei gewöhnlicher Bettruhe	30—34 „
Ausser Bett, ohne körperliche Arbeit . .	34—40 „
Bei mittlerer Arbeitsleistung	40—45 „
Bei starker Arbeitsleistung	45—60 „

Nach Feststellung des Kalorienbedürfnisses kommt die Zusammensetzung der Nahrung in Frage. Bei dem regulären Stoffwechselversuch muss vor allem die Befriedigung der notwendigen Eiweissmenge im Auge behalten werden. Berechnungen von mittleren Kostzusammensetzungen haben ergeben, dass etwa 15—20 % der gesamten Kalorienmenge durch Eiweiss gedeckt werden müssen und dass der Minimalbedarf an Eiweiss pro Kilo des Körpergewichts ca. 1,5 g beträgt. Der Rest der Kalorien kann theoretisch durch Eiweiss oder Fett gedeckt werden, da diese nach isodynamischen Grössen sich vertreten können. Da aber erwiesen ist, dass bei einseitiger Eiweiss-Fett-Nahrung der Eiweissumsatz ein grösserer ist als bei gemischter oder Eiweiss-Kohlehydrat-Nahrung, so empfiehlt es sich, falls man nicht bestimmte Zwecke verfolgt, den nach Abzug der Eiweisskalorien noch verbleibenden Rest in erster Linie durch Kohlehydrate und dann durch eine entsprechende Fettmenge zu befriedigen. Den kalorischen Wert der Nahrungsstoffe erfährt man durch die Königschen Tabellen, von denen wir einen Auszug für die wichtigsten Nahrungsmittel am Schlusse angefügt haben. Während des Versuches selbst müssen bei rite durchgeführten Stoffwechselversuch, von dem exakte Antworten erwartet werden, die Nahrungsmittel analysiert werden. Die Schwankungen, die spontan und durch die Zubereitung entstehen, sind so grosse, dass Bilanzversuche bei der Annahme von Durchschnittswerten für die Zusammensetzung getrübt werden können (Analyse s. sp.).

Zur Vereinfachung der Analysen und zur Verringerung der Arbeit empfiehlt es sich, wenn möglich für den ganzen Versuch dieselben Nahrungsmittel zu nehmen, was am einfachsten durch die Verwendung von Milch-, Fleischkonserven, gleichmäßig zusammengesetztem, in der ganzen für den Versuch nötigen Menge gebackenem Brote geschieht. Als Kohlehydrat empfiehlt sich vor allem der Reis, der besonders in den guten Sorten

[1]) Magnus-Levy, v. Noordens Handbuch des Stoffwechsels. Bd. I, S. 279 ff.

gleichmäßig zusammengesetzt ist und gut resorbiert wird. Wo die Verwendung von Konserven nicht angängig ist, müssen von der täglichen Nahrung aliquote Teile zurückgehalten werden, mit den von den anderen Versuchstagen herrührenden vermischt und so analysiert werden. Empfehlenswert ist auch folgendes Verfahren, das allerdings kostspielig, dafür aber für exakte Versuche sicher ist. Man mischt die einzelnen Nahrungsmittel der täglichen Nahrung in den Mengen, in denen sie vom Kranken genommen werden, wiegt, trocknet sie und präpariert sie analysefertig und vereinigt dann sämtliche Trockenrückstände der Versuchsperiode.

Die Stoffwechselausgaben beziehen sich auf Atmung, Haut, Harn, Kot, auf die Verluste an Körpermaterial durch Haarverlust, Epithelabschilferung, Verlust von Sperma, Speichel etc. Die letztgenannten Quoten werden gewöhnlich nicht bestimmt.

Die Ausgaben in der Atmung werden in Respirationsversuchen bestimmt und beziehen sich auf Kohlensäure und Wasser (s. sp.).

Durch die Haut wird Kohlensäure, Wasser und auch Stickstoff abgegeben. In den Respirationsversuchen nach dem Regnault-Reiset oder dem Pettenkofer-Voitschen Prinzip wird die Kohlensäure- und Wasserabgabe der Haut und der Atmung gleichzeitig bestimmt. Die Bestimmung des N und der mit Wasser ausgeschiedenen Salze erfordert besondere Vorrichtungen (s. sp.). Wenn man nicht bestimmte Fragen im Auge hat, wird in der Regel die Stickstoff-, Wasser- und Kohlensäureabgabe der Haut berechnet. Die CO_2-Ausscheidung beträgt etwa 1 % der Gesamt-CO_2-Ausscheidung, die N-Ausscheidung bei starker Arbeitsleistung pro die etwa 1,4 g, sonst nur unbedeutende Mengen.

Der Harn wird quantitativ während 24 Stunden gesammelt. Zu bestimmten Zwecken kommen auch kleinere Harnperioden in Betracht. Zweckmäßig geschieht das Sammeln des Harns in einem Gefäss, in dem gleich seine Quantität festgestellt werden kann. Zur Vermeidung von Zersetzungen, besonders bei Versuchen in der Sommerszeit und bei diabetischem Harn muss ein Antiseptikum zugesetzt werden. Hierfür kommen Chloroform, Thymol oder Fluornatrium in 4 % Lösung in Betracht. Selbstverständlich muss die Verdünnung mit in Rechnung gesetzt werden. Das Antiseptikum wird in die noch leere Flasche gebracht. Um Verluste zu vermeiden, müssen Harn und Kot von den Versuchspersonen getrennt entleert werden. Bei Männern macht dies keine Schwierigkeiten, wohl aber häufig bei Frauen. Die Person muss immer wieder darauf hingewiesen werden, den Harn vor der Absetzung des Kotes zu entleeren. Wichtig ist die Abgrenzung der 24 stündigen Harnportionen. Die Versuchs-

person muss vor der den Versuchstag einleitenden Mahlzeit, die meist das erste Frühstück sein wird, ihren Harn entleeren, der zu der vortägigen Periode gehört. Da manche die Blase nicht vollkommen entleeren können, so empfiehlt es sich, den Harn mit dem Katheter zu entnehmen. — Bei Säuglingen und kleinen Kindern werden besondere Vorrichtungen zum Sammeln des Harns und Kotes angewandt. Von W. Freund[1]), Finkelnstein und Bendix[2]) sind zweckmäßige Vorrichtungen angegeben, welche ohne besondere Belästigung des Kindes das Auffangen von Harn und Kot ermöglichen.

Häufig ist man nicht im Stande das Versuchsmaterial in frischem Zustande aufzuarbeiten. Es muss dann konserviert werden. Hier erheben sich manchesmal Schwierigkeiten. Nicht jedes Konservierungsmittel ist zu verwenden, da einige die Zersetzung nicht auf die Dauer verhüten, andere später vorzunehmende Analysen zu schädigen im Stande sind. Z. B. ist Chloroform nicht verwendbar, wenn mit dem Harn kalorimetrische Untersuchungen angestellt werden; ferner begünstigt es den Ausfall von Ca und Mg, sodass die Bestimmungen dieser Substanzen ungenau werden können. Thymol ist ein gutes Konservierungsmittel für den Harn, hat aber ebenso wie das Chloroform den Nachteil, dass es die Kalorimetrie stört. Für die Konservierung zu letzterem Zweck eignet sich nach Cronheim sehr gut das Fluornatrium in 4% Lösung, in Mengen von ca. 20 ccm dem Tagesharn zugesetzt.

Wenn das Auskochen des Harns vorgenommen werden kann, Verluste von Ammoniak, Aceton etc., die hierbei eintreten, nicht stören, ist es zweckmäßig, den Harn zu sterilisieren. Der Zusatz eines Antiseptikum kann dann unterbleiben, vorausgesetzt dass man nach einiger Zeit, z. B. 14 Tage, die Prozedur wiederholt und den Harn in der Kälte aufbewahrt.

Der Kot wird periodenweise gesammelt. Um den Kot der einzelnen Periode zu erhalten, werden die Perioden durch Gaben von unresorbierbaren und durch ihre Farbe deutlich erkennbare Substanzen abgegrenzt. Viel verwendet wird die Kohle — Carbo vegetabilis — entweder als Pulver in Oblate gegeben oder in schleimiger Mixtur:

Carbon. vegetab.
Mucil. Gummi Arabic. āā 30
Aq. Menth. pip. 60

[1]) W. Freund, Jahrb. f. Kinderheilk. 48, S. 137.
[2]) Bendix u. Finkelnstein, D. med. Woch. 1900, Nr. 42.

Die Kohle erscheint im Kote und färbt denselben schwarz. Der erste schwarze Stuhl gehört zur Versuchsperiode. Um gute Abgrenzungen zu bekommen, darf der Kot nicht dünnflüssig sein, ferner müssen die Perioden mindestens 3 Tage dauern. Ist in einem Versuche einige Zeit hindurch die Nahrung gleichmäßig gewesen, so kann man die Abgrenzung umgehen und die tägliche Kotentleerung als Tageskot betrachten und analysieren.

Die Abgrenzung mit Karmin hat gegen die mit Kohle gewisse Nachteile; vor allem macht Karmin bei vielen Menschen Durchfall.

Einteilung des Versuchs in Perioden. Da die Dauer eines Versuches je nach den Zielen, die man verfolgt, eine verschiedene ist, ferner auch viele Versuche Vergleichsversuche an demselben Individuum sind, grenzt man den Versuch in Perioden ab. Diese Perioden haben gleiche Nahrung, in der Regel wird der Kot mit diesen Perioden abgegrenzt, sodass im Bilanzversuche alle Daten für die einzelnen Perioden vorhanden sind, die gegen die der folgenden Vergleichsmaterial geben. Mit jeder Periode, wenn nicht wie in Respirationsversuchen täglich, wird das Körpergewicht festgestellt.

Der Energiestoffwechsel.

Als Maß der bei der Zersetzung im Körper gebildeten Energie dient die Kalorie (Wärmeeinheit). Die Summe der in einer bestimmten Versuchszeit gebildeten Kalorien kann auf direkte oder indirekte Weise festgestellt werden. Die direkte Kalorimetrie, die in Wasser- oder Luftkalorimetern die nach aussen abgegebene Wärme und geleistete Arbeit misst, ist in grösserem Maßstab beim Menschen im wesentlichen von amerikanischen Forschern angewandt worden. Sie ist entbehrlich, nachdem durch die Arbeiten von Rubner, Tigerstedt u. a. die praktische Identität der mittelst direkter und indirekter Kalorimetrie gewonnenen Resultate feststeht. Man verwendet deshalb fast ausschliesslich die Methoden, welche auf indirektem Wege die Messung des Kalorienumsatzes anstreben. Letztere haben ausserdem vor der einfachen direkten Kalorimetrie den Vorzug, dass sie über die Veränderungen des Körpermaterials und die Beteiligung der einzelnen organischen Stoffe am Stoffwechsel Auskunft geben. Indes gibt es Apparate, welche indirekte und direkte Kalorimetrie kombinieren — Respirationskalorimeter (Atwater-Rosa).

Die indirekte Kalorimetrie wird durch zwei Verfahren ermöglicht. Bei dem Pettenkofer-Voitschen Verfahren wird die Nettozufuhr der Nahrung (Einnahme minus Ausgabe in Harn und Kot an N, C und

Kalorien) und die Bilanz an Körpermaterial durch die Bestimmung der Stoffwechselendprodukte — C in der Atemluft, N und C im Harn — festgestellt. Bei dem zweiten Verfahren nach Reignault und Reiset, dem Zuntz eine äusserst praktische Form gegeben hat, die sich besonders auch für klinische Zwecke bewährt hat, werden die Endprodukte des Stoffwechsels und die Sauerstoffzehrung bestimmt.

Die indirekte Kalorimetrie basiert auf folgenden Voraussetzungen und Berechnungen.

Es wird angenommen, dass die einzelnen Nährstoffe in einer gewissen Reihenfolge verbrennen: die Kohlehydrate vor den Fetten, die eingeführte Nahrung vor dem Körpermaterial, ferner dass die ausgeschiedenen Stoffe nur aus den Verbrennungsprozessen entstehen und dass der gesamte Stoffwechsel von einheitlich zusammengesetztem Eiweiss, Fett und Kohlehydrat bestritten wird.

Die Zusammensetzung der im Körper zersetzten organischen Stoffe ist nach Rubner und Zuntz, die Rindfleisch, tierisches Fett und Stärke als Repräsentanten annehmen, folgende:

	C	H	N	O	Brennwert	
Rindfleisch . . .	53,4	8,04	16,3	22,19	5,656	Rubner
Fett	76,54	12,01	—	11,45	9,46	Zuntz
Glykogen, Stärke .	44,44	6,17	—	49,38	4,18	Zuntz

Aus der Tabelle ergibt sich zunächst folgende für die Berechnung des Eiweissumsatzes wichtige Relation:

Umgesetztes Eiweiss = N $\times$ 6,25. Da der im Harn erscheinende N allein aus verbranntem Eiweiss stammt, so lässt sich aus dem Faktor: Harnstickstoff $\times$ 6,25 der Eiweissumsatz berechnen.

Ferner lässt sich aus der Kenntnis des Harn-N die C-Menge des zersetzten Eiweisses berechnen, indem auf ein Teil N im Eiweiss 3,28 C entfällt.

Eiweisszersetzung demnach — Harn-N $\times$ 6,25 = Harn-N $\times$ 3,28 C.

Aus der angenommenen Zusammensetzung der organischen Stoffe lassen sich ferner die bei völliger Oxydation entstehenden Mengen Kohlensäure und Wasser und der auf die Einheit Substanz entfallende O_2 berechnen. Fett und Kohlehydrate werden völlig zu den Endprodukten verbrannt, nicht aber das Eiweiss, das in einen N-freien Teil, welcher oxydiert, seine Kohlensäure in der Atemluft abgibt, und in einen N-haltigen, im Harn erscheinenden Anteil gespalten wird. Um die auf die Eiweissoxydation entfallende Kohlensäure und den Sauerstoff zu bestimmen, müssen die im

Harn erscheinenden elementaren Bestandteile des Eiweisses von der durchschnittlichen Zusammensetzung subtrahiert werden. Das ist nur unter der Annahme zulässig, dass sämtliche N-haltige Endprodukte in den Harn übergehen und dass alle organischen Harnbestandteile aus dem Eiweiss stammen. Sicher ist, dass durch die Lungen kein aus der Eiweisszersetzung stammender N ausgeschieden wird. Der im Schweiss enthaltene N kann in der Berechnung vernachlässigt werden; der N des Kotes ist kein Zersetzungsprodukt des Eiweisses und wird deshalb gleichfalls vernachlässigt. (Doch setzen einige Autoren, z. B. Pflüger, auch den Kot-N in Rechnung.) Der auf diese Weise erhaltene Wert für den N-freien Rest des Eiweisses wird von den Autoren nicht gleichmäßig angegeben, da einige den Schwefel noch berücksichtigen, andere nicht. Unter Ausserachtlassung des Schwefels ergibt sich folgende Zusammensetzung des N-freien Restes.

1 g zersetztes Eiweiss (aschefrei) liefert nach Zuntz:

im N-freien Rest			CO_2-Abgabe		O_2-Verbrauch		
C	H	O	G	Liter	G	Liter	Resp.-Quot.
0,415	0,045	0,1	1,52	0,77	1,37	0,96	0.81

Pro Gramm N im Harn ergibt sich:

C	CO_2-Abgabe		O_2-Verbrauch	
im N-freien Reste	G	Liter	G	Liter
2,58	9,45	4,81	8,67	6,06

Bei der weiteren Berechnung ergaben sich folgende Konstanten.

1 g	Braucht zur Oxydation ccm O_2	Bildet bei der Oxydation ccm CO_2	R Q	Kal.	Auf 1 cm O_2 Kalorien kalor. Wert des O_2	Auf 1 cm CO_2 Kalorien kalor. Wert der CO_2
Eiweiss . . .	966,1	781,7	0,809	4,44	4,6	5,68
Fett	2019,2	1427,3	0,707	9,46	4,67	6,63
Stärke . . .	828.8	828,8	1,000	4,18	5,05	5,05
Alkohol . . .	1459,4	972,9	0,667	6,98	4,78	7,176

Mit Hilfe dieser Konstanten lässt sich nach dem Verfahren von Zuntz der Energieumsatz berechnen (s. sp.). Da die relativen Werte des kalorischen O_2-Wertes für die einzelnen Stoffe sehr wenig differieren, hat man in der Bestimmung des O_2-Verbrauchs ein bequemes Maß des Energie-Umsatzes.

Von grosser Wichtigkeit ist der respiratorische Quotient, d. h. das Verhältnis zwischen dem absorbierten Sauerstoff und dem in der abgegebenen Kohlensäure wieder erscheinenden Sauerstoff. $RQ = \frac{g\,O_2 \text{ in } CO_2}{g\,O_2} = \frac{ccm\,CO_2}{ccm\,O_2}$. Er ist ein Maß für die Beteiligung der einzelnen Nährstoffe

im Stoffwechsel. In der Regel liegt er zwischen den Grenzwerten 0,707 und 1,00, da Kohlehydrate oder Fett nie allein, sondern immer mit Eiweiss zusammen sich am Stoffwechsel beteiligen. Aus der Höhe des RQ lässt sich dann die Beteiligung der einzelnen Stoffe an der Zersetzung berechnen. Abweichungen des RQ von dem oberen oder unteren Grenzwert zeigen, richtige Versuchstechnik vorausgesetzt, dass aus einem sauerstoffreichen Körper ein sauerstoffarmer (Fett aus Zucker) oder ein sauerstoffreicher aus einem sauerstoffarmen (Glykogen aus Eiweiss oder Fett) gebildet ist.

Bestimmung des (Energie-) Umsatzes nach Pettenkofer-Voit.

Versuchsanordnung. Die Versuchsperson befindet sich in der Respirationskammer. Während der Versuchszeit, die nur bei Hungerversuchen unter 4 Stunden bemessen sein darf, werden folgende Daten bestimmt:

	Eiweiss (N) g	Fett	Kohlehydrate	Kalorien
1. in der Kost . . .				
2. im Harn	N	C	—	—
3. im Kot	N	—	—	—
4. in der Atmung . .	CO_2	—	—	—

Berechnung. Von der Gesamt-Kohlenstoffausscheidung wird zunächst der Kohlenstoff aus dem zersetzten Eiweiss abgezogen. Der Rest des Kohlenstoffs kommt auf Kohlehydrate und Fett, falls nicht Alkohol in der Nahrung war. Es wird angenommen, dass die zugeführten Kohlehydrate völlig und zeitlich vor den Fetten verbrannt werden. Die gleiche Voraussetzung gilt für den Alkohol, von dem angenommen wird, dass 2 % der gesamten zugeführten Menge durch die Atmung den Körper verlassen. Der nach Abzug von Kohlehydrat-C und Alkohol-C verbleibende Kohlenstoff stammt aus der Verbrennung des Fettes. Zur Berechnung der Energiemengen werden die Rubnerschen physiologischen Verbrennungswerte angenommen. Ein Vergleich der mit der Nahrung nach Abzug der Verluste im Harn und Kot zugeführten Kalorienzahl mit der berechneten gibt die Energiebilanz. Bei der Berechnung im einzelnen werden folgende Konstanten in Rechnung gesetzt.

a) N im Harn $\times 6{,}25$ = C zersetztes Eiweiss im Körper
b) C im zersetzten Eiweiss = N $\times 3{,}28$
c) C im Harn = N $\times 0{,}72$
d) 1 g zersetztes Fett liefert 2,80 g CO_2
e) 1 g Kohlehydrat liefert 1,63 g CO_2
f) Verbrennungswert des Eiweisses 4,1 Kal.
g) » » Fettes 9,3 »
h) » der Kohlehydrate 4,1 Kal.

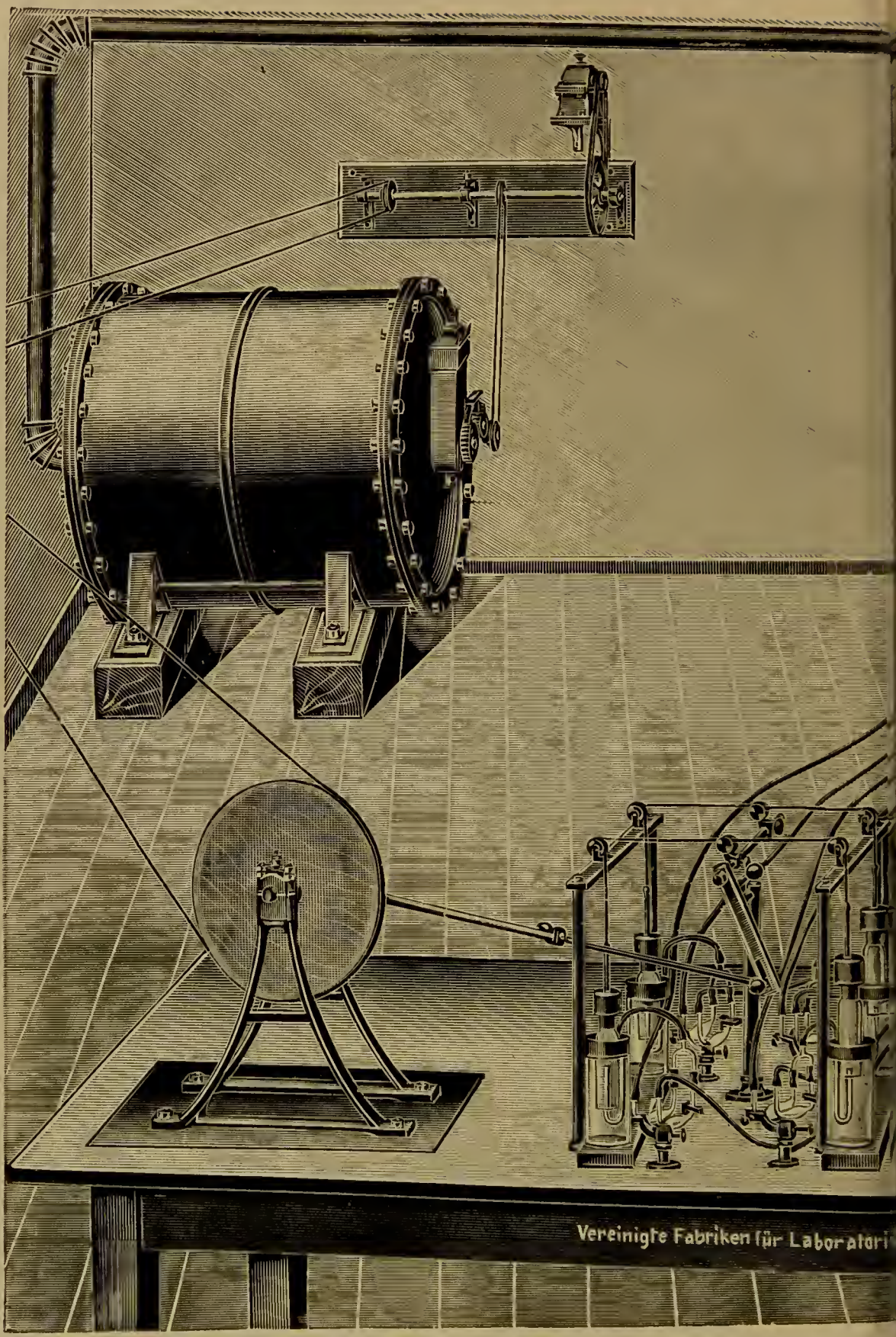
Fehlerquellen bei der Berechnung können bedingt sein durch die Annahme einer Konstanten für C : N im Harn. Diese Relation ist in der Tat nicht konstant. Der Fehler ist aber nicht bedeutend, da die aus dem Harn-N berechnete C-Menge im Harn gegenüber der gesamten C-Menge sehr zurücktritt. Ferner können Fehler entstehen durch die Annahme, dass alle zugeführten Kohlehydrate resorbiert seien. Die Fehler können bei vegetabilischer Kost recht gross werden; die Resorptionsgrösse der Kohlehydrate muss dann bestimmt werden.

Beschreibung des Apparates (s. Abb. 1). Die Versuchsperson befindet sich in einer Kammer mit einem Luftraum von ca. 8 cbm. Die Kammer ist luftdicht verschliessbar. Sie erhält durch einen Zustrom atmosphärische Luft und wird durch einen Motor ventiliert, der die Ventilationsluft durch eine grosse Gasuhr leitet, in der sie gemessen wird. Teilströme gehen gleichzeitig durch Gefässe, die mit Barytlauge gefüllt sind und in denen die CO_2 absorbiert wird. Auch von der zugeführten Luft wird ein Teilstrom abgezweigt, der durch ein Absorptionsgefäss geleitet wird. Die Teilströme werden in Gasuhren gemessen. Eine Differenzbestimmung von CO_2 in der abströmenden und zufliessenden Luft ergibt die vom Versuchsindividuum produzierte CO_2 (Bestimmung s. u.).

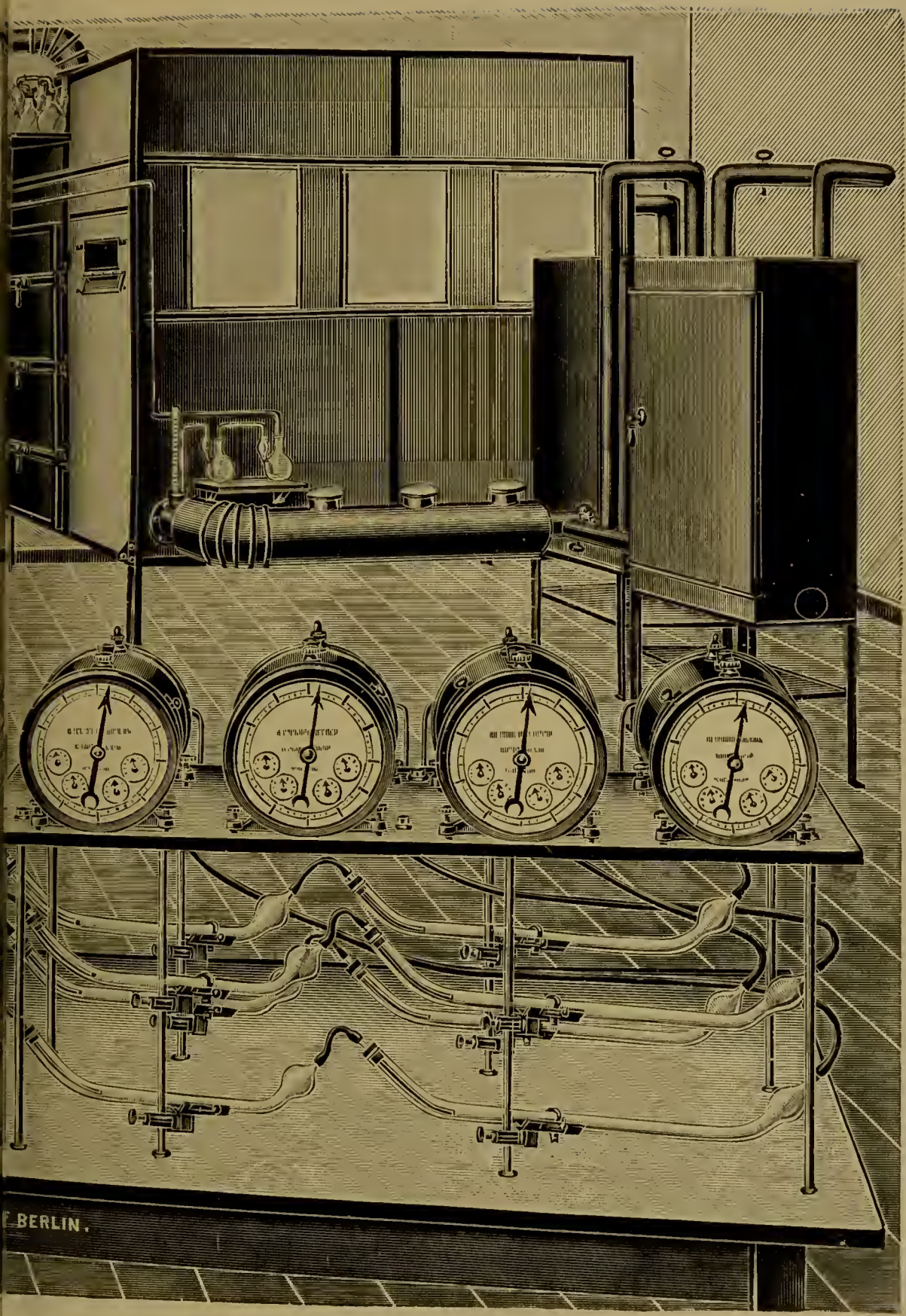
Gleichzeitig wird auch das mit der Atmung und durch die Haut abgegebene Wasser gemessen, indem sowohl von der zu- als abgeführten Luft ein Teilstrom durch mit Schwefelsäure und Bimssteinstückchen gefüllte Gefässe geht, wo das Wasser absorbiert wird. Die Gefässe werden vor und nach dem Versuche gewogen.

Es ist vielfach der Versuch gemacht worden, die CO_2-Bestimmung im Pettenkoferschen Apparat mit der O_2-Bestimmung zu verbinden (Jaquet). Neuerdings hat Staehelin ein solches Modell konstruiert, bei dem der Sauerstoff sehr exakt bestimmt werden kann (Zeitschr. f. klin. Mediz., 70. Bd., S. 444). Einen gewissen Behelf stellt eine von G. v. Bergmann erprobte Modifikation am Pettenkofer-Apparat dar: v. Bergmann lässt von Zeit zu Zeit die in der Kammer befindliche Versuchsperson am Zuntzschen Apparat atmen, den er durch eine luftdichte Verbindung an die Pettenkofersche Kammer angeschlossen hat. Es ist auf diese Weise möglich, Schwankungen im Ablauf der Zersetzungen durch geleistete Muskelarbeit etc., sowie durch Interpolation den Gesamt-O_2-Verbrauch festzustellen.

Kohlenstoffbestimmung in der Atmung nach Pettenkofer. Prinzip bei dem Pettenkofer-Voitsehen Verfahren: Die abgesaugte Luft aus dem Kasten passiert vor dem Durchgang durch eine Gasuhr, in dem der Teilstrom gemessen wird, zwei hintereinander geschaltete Röhren, die mit 90 ccm einer Barytlösung von bestimmter Konzentration gefüllt sind. Hier wird die CO_2 als kohlensaurer Baryt gebunden. Die über-



Respirationsapparat



.enkofer und Voit.

schüssige Barytlösung wird mit $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung mit Phenolphthaleïn als Indikator zurücktitriert.

Bereitung der Lösungen. Die Barytlösung stellt man her durch Lösen von 20 g käuflichem Baryumhydroxyd und 0,9 g Baryumhydrat in einem Liter Wasser. Man lässt die Lösung drei Tage stehen und bringt sie dann in eine ca. 10 Liter fassende Flasche. 1 ccm der Barytlösung entspricht 2,2 mg CO_2. Es muss dann der Titer der Lösung gegen Normal-Oxalsäure festgestellt werden. Das hat bei jedem Versuch zu geschehen.

Ausführung der CO_2-Bestimmung. In den Pettenkoferschen Röhren befinden sich 90 ccm Barytlösung, welche nach Beendigung in hohe Standgläser gebracht werden. Man lässt den ausgefällten Baryt des Versuches zunächst absitzen. Alsdann bringt man 50 ccm in ein Kölbchen, setzt einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung hinzu und titriert mit N-Oxalsäure bis zum Auftreten von saurer Reaktion. Man rechnet nun den für 50 ccm festgestellten Verbrauch an Oxalsäure auf die vorgelegten 90 ccm um, und zieht die dafür verbrauchten von den für 90 ccm ungebrauchter Barytlösung verbrauchten ccm Oxalsäure ab. Die Differenz mit 2,2 multipliziert gibt die CO_2 in mg.

Analyse der durch die Haut abgegebenen Stoffe.

Man verzichtet in der Regel auf die spezielle Analyse der durch die Haut abgegebenen CO_2, des Wassers, des N und des Kochsalzes. Jedoch ermöglichen besondere Apparate und Vorrichtungen deren Bestimmung. Beim Pettenkofer-Voitschen Verfahren werden die durch Haut- und Lungenatmung abgegebenen H_2O und CO_2-Mengen gleichzeitig bestimmt.

Zur CO_2-Bestimmung wird die Versuchsperson in einen aus Zinkblech konstruierten Apparat gebracht, der den Kopf frei lässt und gegen diesen luftdicht abgeschlossen ist. Der Innenraum wird in ähnlicher Weise ventiliert wie die Respirationskammer am Pettenkoferschen Apparat. Gleichzeitig kann das Wasser auch bestimmt werden, indem das Gewicht der mit einem völlig trockenen Hemd bekleideten Person und das Gewicht des Hemdes vor und nach dem Versuch genau ermittelt wird. Zur N- und Kochsalz-Bestimmung wird die Versuchsperson mit chlorfreier Wäsche bekleidet, die nach dem Versuch mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht wird. In dem Waschwasser wird Cl und N bestimmt (s. Schwenkebecher D. A. Kl. M., Bd. 79, 556 und Arch. f. exp. Path., Bd. 56, 287 u. 295).

Bestimmung des (Energie-) Umsatzes nach Zuntz-Geppert.

Prinzip: In kurzdauernden Perioden wird die Kohlensäureabgabe durch die Lunge sowie der verbrauchte Sauerstoff bestimmt.

Apparate (s. Abbildung 2): Eine exakt gehende Elstersche Gasuhr dient zum Messen des gesamten, während des Versuchs ausgeatmeten Luftvolums. Ein Teilstrom wird direkt zum Analysenapparat abgeleitet, der gleichzeitig 2 Proben abzunehmen gestattet. Die Intensität dieses Teilstroms wird dadurch reguliert, dass die Ausflussvorrichtung der Gasbüretten entsprechend der Bewegung der Gasuhrachse sich immer mehr senkt; unter Einschaltung verschiedener Übertragungswellen sind Versuche von 5 bis 50 Minuten Dauer möglich. Die Atmung geschieht, unter Ausschluss der Nase, durch Speck-Zuntzsche Darm-Ventile. An Stelle von Darm kann mit Vorteil als Überzug Condomgummi verwandt werden; die Ventile werden in einer mit geringen Mengen Sublimat versetzten wässrigen Glyzerinlösung aufbewahrt. — Die nähere Beschreibung der Apparate erfolgt wohl am besten bei der Besprechung der Versuchsausführung. — Es ist empfehlenswert, den Apparat in einem speziellen, ruhigen Zimmer aufzubauen; die Einatmungsluft wird durch eine Rohrleitung direkt aus dem Freien zugeführt. Der Patient muss während des Versuches auf einem Ruhebett gelagert werden.

Vorbereitung: Da das Atmen an den Ventilen des Zuntzschen Apparates anfangs etwas anstrengt und dadurch eine den Versuch störende Muskelarbeit eingeschaltet wird, so ist es nötig, den Patienten an den Apparat zu gewöhnen. Es wird dies so lange an verschiedenen Tagen fortgesetzt, bis eine möglichst exakte Übereinstimmung der abgelesenen Minuten-Atmungsvolumina vorhanden ist (nicht über 10 % Differenz); auch die Volumina der einzelnen Atemzüge sollen nicht zu sehr differieren.

Ferner muss man das Thermobarometer (G f E) der Gasuhr einstellen (wofern man nicht — umständlicher — mit Thermometer im Ein- und Ausstrom sowie Barometer arbeitet). Das Thermobarometer (s. Abb. i. Anhg.) besteht aus 2 dünnen Metallkapseln A A, die von der ein- resp. ausströmenden Luft in P R P R umflossen werden. Sie stehen untereinander bb und mit einer Bürette (E) in Verbindung, welch letztere wieder durch einen Gummischlauch (f) an ein Kaliberrohr (G) angeschlossen ist. Die Metallkapseln samt ihrer Verbindungsröhre und der Bürette bis zu deren Nullpunkt enthalten bei 0° und 760 mm Druck genau 100,00 ccm trockene Luft. Will man den Apparat einstellen, so verfährt man folgendermaßen: Man lässt den Apparat in einem Zimmer konstante Temperatur annehmen und misst nun mit 2 Quecksilberthermometern die exakte Temperatur an der Ein- und Ausstromstelle; gleichzeitig liest man den atmosphärischen Druck an einem guten Barometer ab. Nach einer halben Stunde wiederholt [1]) man die Ablesungen und berechnet aus

[1]) Um Temperaturänderungen im Zimmer zu vermeiden, betritt man es nur kurz zum Zwecke der Ablesung.

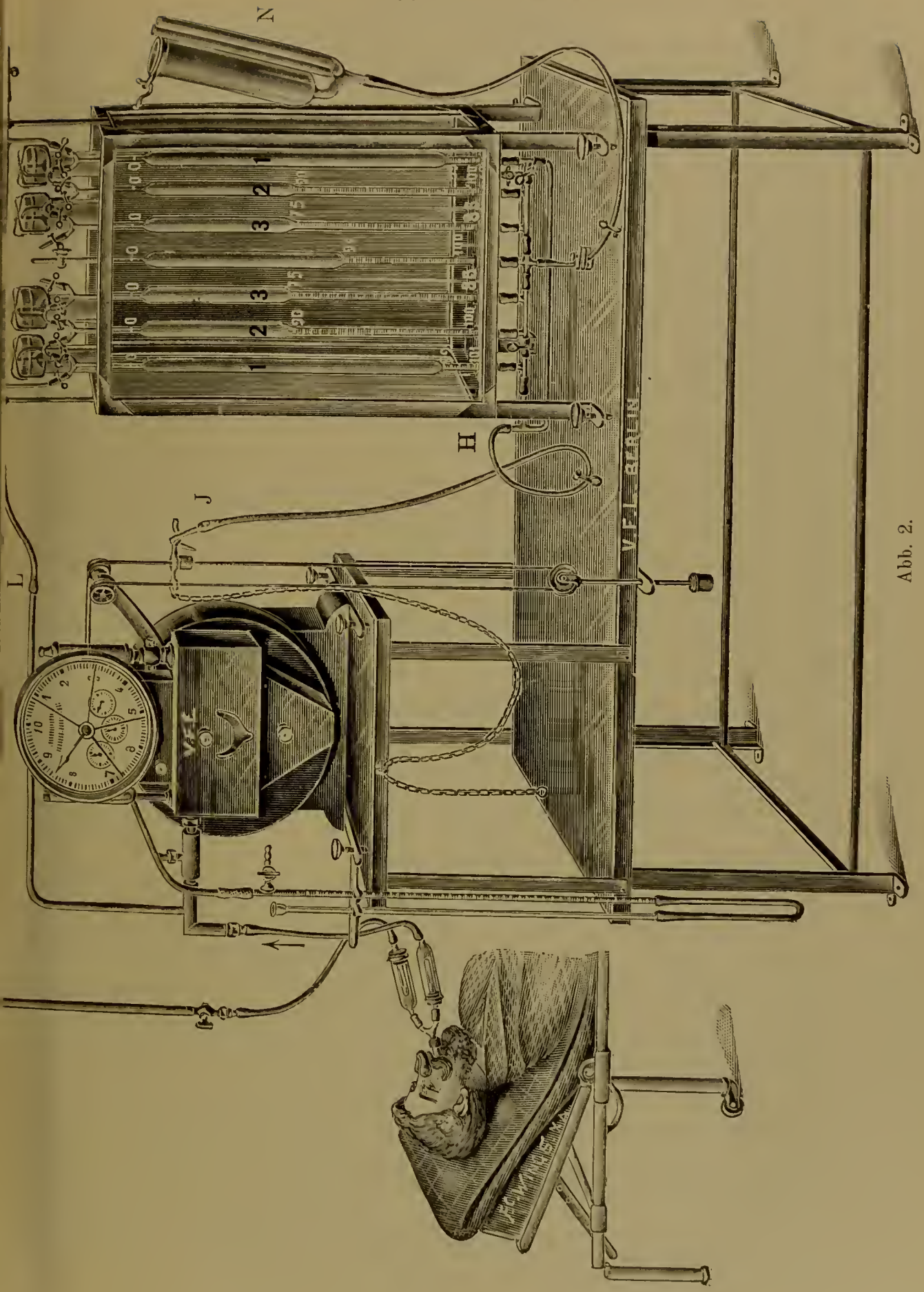


Abb. 2.

deren Mittel, welches Volum 100 ccm trockner Luft bei den betreffenden Temperatur- und Druckverhältnissen mit Wasserdampf gesättigt einnehmen würde. Man füllt dann unter Öffnen des Hahnes D Wasser in Kaliberröhre und Bürette bis ca. 2 ccm. Hierauf stellt man den Meniskus der Wassersäule in der Bürette durch entsprechendes Heben und Senken des Kaliberrohrs genau auf die errechnete Zahl x (—100) ein und schliesst den Hahn. — Es wird sich nun jede Schwankung von Druck und Temperatur, die während des Versuches auftritt, durch eine Veränderung des Meniskusstandes bemerkbar machen. Gleichzeitig aber besitzt man hiermit einen sehr einfachen Reduktionsfaktor. Man braucht nur das an der Gasuhr abgelesene Volum der Atmungsluft mit 100,0 zu multiplizieren und durch die am Thermobarometer abgelesene Zahl (resp. das Mittel mehrerer Ablesungen) zu dividieren, um das Volum bei 0 ° und 760 mm Druck zu erhalten.

Die Bürettenwanne füllt man mit Wasser von Zimmertemperatur. Die Gasbüretten des Analysenapparates werden mit schwach salzsaurem, mit Rosolsäure leicht gelb gefärbtem Wasser gefüllt, ebenso der Schlauch der Auslaufspitze. Man lässt dieses aus dem doppelten Hebergefäss N einströmen unter Öffnung der entsprechenden Quetschhähne, bis das Niveau in Übereinstimmung mit dem dünneren Ablesungsrohre des Hebers auf die 0-Marke der Bürette einstellt. Dann schliesst man die Quetschhähne. Die mittlere Bürette dient als Thermobarometer. Sie enthält ein beliebiges, etwa auf die Mitte der Skala erstmals eingestelltes Volumen Luft. — Dann wird die Teilstromröhre (L) der Gasuhr mit dem Analysenapparat in K durch Kapillarschlauch [1]) verbunden. Die mit Glasröhren gefüllten Pipetten werden mit 30 % Natronlauge, die andern, geschwärzten, mit dünnen Phosphorstangen in Wasser beschickt.

Versuch: Nun wird der zum Versuche bestimmte Mensch möglichst bequem auf dem Ruhebett gelagert; es wird ihm das Gummimundstück der an Apparat und Aussenluftleitung angeschlossenen Ventile in den Mund gegeben und dann mit einer federnden Klemme (Wattepolsterung!) die Nase sorgfältig geschlossen. Nachdem das Versuchsobjekt einige Minuten geatmet hat und übereinstimmende Minutenvolumina abgelesen sind, wird die Abflussvorrichtung J mittels der Schraubklemme an der rotierenden Schnur 1—2 cm über der Höhe der Bürettenmarke 0 befestigt. Während nun die Auslaufspitze allmählich sinkt, öffnet man die zu den Büretten 1 und 1^1 führenden Schlauchverbindungen. In dem Moment,

[1]) Alle Verbindungen müssen an dem Apparate mit nahtlosem Kapillarschlauch gemacht werden.

wo dann Luft kontinuierlich in die Büretten einzutreten beginnt, ist der Versuchsanfang auf der Uhr abzulesen. Sofort wird danach der Stand der Gasuhr und des Thermobarometers notiert und dann die Minutenvolumina an der Gasuhr aufgeschrieben. Sobald in den Büretten das Volum 100 erreicht ist — je nach der verwandten Übertragungsscheibe in kürzerer oder längerer Zeit — schliesst man die zuführenden Quetschhähne. Gleichzeitig liest man rasch das Endvolumen an der Gasuhr ab, notiert die Zeit des Versuchsabschlusses und nimmt dann dem Patienten die Ventile ab. Hierauf erfolgt die Schlussablesung des Thermobarometers.

Die Gasanalyse beginnt mit der genauen Ablesung des Luftvolums in den Büretten 1 und 1^1, sowie des Thermobarometerstandes; zur Ablesung öffnet man die Verbindung zum Hebergefäss, das als Kaliberrohr dient. Hat man bei zwei- bis dreimaliger Ablesung je genau übereinstimmende Werte erhalten, so treibt man nach Öffnen der entsprechenden Verbindungen unter Erheben des Gefässes N das Gas in die CO_2-Absorptionspipette, bis die nachströmende Flüssigkeit den 0-Punkt der Bürette erreicht.

Dann werden die Quetschhähne geschlossen. Nach ca. 5 Minuten lässt man langsam (nur geringe Öffnung der am Heberschlauch befindlichen Klemme!) die von CO_2 befreite Luft in die Bürette 2 und 2^1 einströmen, bis die Natronlauge wie vorher an einer bestimmten Stelle, am besten dem vorderen Knie der Pipettenausflussröhre steht. Man soll hierzu, um ein nachheriges Zusammenfliessen von Wasser während der Ablesung zu vermeiden, 4—5 Minuten gebrauchen. Nunmehr wird mehrfach die Bürette und das Thermobarometer abgelesen und dann die Luft in die Phosphorpipetten eingetrieben, wo man sie 15 Minuten belässt. Nach dieser Zeit saugt man sie langsam in die Büretten 3 und 3^1 ab, bis das Wasser der Pipette ebenfalls an einem bestimmten, vor dem Versuche innegehabten Punkte steht. Jetzt wird wiederum zu mehreren Malen Bürette und Thermobarometer abgelesen. — Sobald die Luft aus der Bürette 1 in die Natronlauge übergetrieben ist, kann man ein neues Versuchsquantum in die 1. Bürette aufnehmen. Wofern man nicht gleichzeitig 2 Analysen macht, kann man also unter abwechselnder Verwendung von Bürette 1 und 1^1 einen Versuch direkt an den andern anschliessen.

Berechnung: Zuerst berechnet man in der oben beschriebenen Weise das Volumen der Atmungsluft bei 0^0 und 760 mm Druck. Dann zieht man, falls sich zwischen den beiden Ablesungen der Thermobarometerstand nicht geändert hat, das in Bürette 2 abgelesene Volum von dem in 1 abgelesenen Gesamtvolum ab: Dies ergibt die ccm CO_2 in der ursprünglichen Luftmenge. Hat das Thermobarometer zu- oder

abgenommen, so wird die an der Bürette 2 abgelesene Volumzahl entsprechend der Thermobarometeränderung geändert. Man multipliziert mit b und dividiert die erhaltene Zahl durch a. Von dem in Bürette 2 abgelesenen Volum wird dann wieder — unter Berücksichtigung des Thermobarometers — das Volum in Bürette 3 abgezogen. Die Differenz gibt die ccm O_2 an, die in dem zur Analyse benutzten Luftvolum enthalten waren. — Aus den so gewonnenen Zahlen berechnet man den Prozentgehalt der Ausatmungsluft an CO_2 und O_2. Zieht man die erhaltenen Prozent O_2 von dem normalen O_2-Gehalt der Luft = 20,922 % ab, so weiss man, wieviel O_2 das Versuchsobjekt prozentisch verbraucht hat. Daraus ergeben sich durch einfache Multiplikation die während des Gesamtversuchs verbrauchte Menge O_2, sowie die ausgeschiedene Menge CO_2. Es ist sehr empfehlenswert, dass man stets eine Anzahl Analysen der Aussenluft ausführt; will man absolut korrekt verfahren, so muss man an jedem Versuchstag eine derartige Kontrolle anstellen.

Beispiel:

Gesamtatmungsvolum im Versuch 142,14 Liter auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Analyse mittels der Ablesungen:

a) Bürette I (Atmungsluft)	100,35	Thermobar.	93,22
b) Bürette II (von CO_2 befreite Luft) . . .	96,80	»	93,38
c) Bürette III (von CO_2 und O_2 befreite Luft)	80,94	»	93,66

Zwischen Ablesung a und b hat sich der Stand des Thermobarometers verändert; wir müssen daher das in a abgelesene Volumen entsprechend korrigieren.

$$100{,}35 : x = 93{,}22 : 93{,}38$$

$$x = \frac{100{,}35 \cdot 93{,}38}{93{,}22} = 100{,}52.$$

100,52 ccm Ablesung der I. Bürette + Korrektur

— 96,80 ccm » » II. »

3,72 ccm CO_2 in 100,35 ccm Ausatmungsluft also in 100 ccm

$\frac{3{,}72 : 100}{100{,}35}$ ccm = 3,707 % CO_2.

Da bis zur Ablesung c ebenfalls wieder eine Verschiebung des Thermobarometerstands eingetreten ist, so müssen wir auch hierfür eine Korrektur anbringen.

$$96{,}8 : x = 93{,}38 : 93{,}66$$

$$x = \frac{96{,}8 \cdot 93{,}66}{93{,}38} = 97{,}09.$$

97,09 ccm Ablesung der II. Bürette + Korrektur
— 80,94 ccm » » III. »
16,15 ccm O_2 in 100,35 ccm Ausatmungsluft also in 100 ccm $\frac{16{,}15 \cdot 100}{100{,}35}$ ccm = 16,094 % O_2.

In der eingeatmeten Luft waren aber enthalten 20,922 % O_2 (Durchschnittswert!). Also wurden bei der Atmung zurückgehalten und verbraucht:

20,922
— 16,094
4,828 % O_2.

Somit ist die Gesamt-CO_2-Ausscheidung im Versuch $= \frac{142{,}14 \cdot 3{,}707}{100} =$ 5,269 Liter CO_2; der Gesamt-O_2-Verbrauch im Versuch $= \frac{142{,}14 \cdot 4{,}828}{100} =$ 6,863 Liter O_2. Daraus Respirator. Quotient $= \frac{5{,}269}{6{,}863} = 0{,}768$.

Die Zahlen für O_2 und CO_2 werden in verschiedener Weise angegeben. Entweder als Minutenvolum, d. h. die errechnete Gesamtmenge wird durch die Anzahl der Versuchsminuten dividiert. Oder man bezieht sie auf Minute und kg Körpergewicht; dann wird die für die Minute erhaltene Zahl durch die kg Körpergewicht des Individuums dividiert. Oder aber man berechnet die Werte pro Minute und qcm Körperoberfläche [1]). Dieses letztere Verfahren ist deshalb besonders geeignet, weil es vergleichbare Werte schafft auch für Kinder, sowie für stark abgemagerte Personen.

Wenn man die ccm ausgeschiedene Kohlensäure dividiert durch die ccm verbrauchten Sauerstoffs, erhält man den respiratorischen Quotienten.

---

[1]) Die Oberfläche erhält man nach der Meehschen oder Bouchardschen Formel.

Oberfläche nach Meeh $= 12{,}312 \times \sqrt[3]{G^2}$
$= 12{,}312 \times G^{0{,}6666\ldots}$

Darin G = Gewicht in Gramm.

Nach Bouchard: für den Magern $= 0{,}45\ CH + 7{,}7 \frac{P}{C} + 3{,}31\ H \sqrt{\frac{P}{3.14\ H}}$

für den Fetten $= 0{,}46\ CH + 7{,}84 \frac{P}{C} + 3{,}33 \sqrt{\frac{P}{3{,}14\ H}}$

Darin: P = Gewicht-kg. H = cm Körperlänge. C = dem Taillenumfang.

Werte: Das Minuten-Atmungsvolum des Erwachsenen beträgt in vollkommener Ruhe 4—7 Liter; bei körperlicher Anstrengung kann es bis zu 50 Litern ansteigen. Wir wollen hier nur die meist benutzten Ruhewerte anführen.

Der O_2-Verbrauch und die CO_2-Ausscheidung pro Minute, sowie der respiratorische Quotient im Nüchternversuch bei völliger Muskelruhe, gehen aus der nachfolgenden Tabelle von Magnus-Levy[1]) hervor.

Nr.	Alter	Länge cm	Gewicht kg	Minuten-Atmungs-volum in Litern	R. Q.	pro kg und Minute		pro Minute	
						O_2 ccm	CO_2 ccm	O_2 ccm	CO_2 ccm
1	24	148	43,2	5,6	0,750	4,53	3,40	195,8	146,9
2	24	?	48,0	—	0,783	3,68	2,88	176,8	156,4
3	30	153	50,8	5,9	0,826	3,73	3,08	189,4	182,8
4	36	153	53,0	5,5	0,833	4,14	3,45	219,5	168,2
5	56	170	56,5	—	0,766	3,93	2,98	222,0	188,0
6	32	161	58,0	5,6	0,760	3,81	2,90	221,2	162,5
7	?	172	64,0	—	—	—	2,94	—	188,0
8	43	161	65,0	4,5	0,740	3,39	2,50	220,6	162,5
9	25	167	67,5	5,2	0,830	3,43	2,86	231,3	192,5
10	22	167	67,5	—	0,865	3,43	2,97	231,3	200,2
11	30	180	73,0	—	—	—	2,41	—	175,6
12	34	170	82,0	—	0,788	2,76	2,17	226,3	178,3
13	29	185	82,7	7.0	0,757	3,60	2,72	297,6?	225,4
14	22	176	88,3	6,9	0,814	3,30	2,69	291,7?	237,4

Als Durchschnittswerte für O_2 und CO_2 darf man annehmen beim mittelschweren (60—70 kg) Erwachsenen

	O_2	CO_2
pro Minute . . .	220—250 ccm	160—200 ccm
pro kg und Minute	3,0—4,0 „	2,3—3,3 „

Im Greisenalter sinken diese Werte etwas ab; etwa auf $^4/_5$—$^5/_6$ der angegebenen Zahlen.

Die Werte im Kindesalter sind im Verhältnis zum Gewicht weit höher als die des Erwachsenen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht (Magnus-Levy[2]).

---

[1]) s. Noorden. Handbuch des Stoffwechsels. Bd. I. S. 279.

[2]) l. c. S. 287.

Knaben Nr.	Mädchen Nr.	Gewicht kg	Alter Jahre	Länge cm	Verbrauch an O_2 Knaben ccm	Verbrauch an O_2 Mädchen ccm	ccm O_2 pro kg	Relationszahlen des O_2 für Kinder und Erwachsene bei Berechnung auf 1 kg Gewicht Knaben	auf 1 kg Gewicht Mädchen	auf 1 qm Oberfläche Knaben	auf 1 qm Oberfläche Mädchen
1		11,5	$2^1/_2$	?	112,2	—	9,76	285	—	160	—
2		14,5	6	110	133,6	—	9,21	269	—	163	—
	1	15,3	7	107	—	125,1	8,19	—	218	—	135
3		18,4	6	110	139,9	—	7,61	223	—	145	—
	2	18,2	$6^1/_2$	—	—	135,0	7,42	—	196	—	130
4		19,2	7	112	152,2	—	7,93	232	—	154	—
5		20,8	7	110	165,7	—	7,97	233	—	159	—
6		21,6	9	115	148,0	—	6,79	199	—	137	—
	3	24,0	12	129	—	135,2	5,63	—	149	—	108
	4	25,2	12	128	—	135,0	5,36	—	142	—	105
7		26,5	11	129	165,5	—	6,24	183	—	137	—
8		30,6	10	131	192,0	—	6,28	184	—	142	—
	5	31,0	13	138	—	171,7	5,54	—	146	—	116
	6	35,0	11	141	—	187,6	5,36	—	142	—	117
	7	35,5	14	143	—	187,4	5,28	—	139	—	116
9		36,1	14	142	188,1	—	5,21	152	—	125	—
10		36,8	14	141,5	184,3	—	5,01	146	—	121	—
11		39,3	16	149	194,4	—	4,94	144	—	122	—
	8	40,2	12	—	—	197,6	4,91	—	130	—	113
12		40,0	17	154	198,0	—	4,95	145	—	123	—
	9	42,0	11	149	—	211,0	5,02	—	133	—	117
13		43	14	149	220,4	—	5,13	150	—	130	—
14		44,3	17	154	212,7	—	4,80	140	—	123	—
15		57,5	16	160	235,6	—	4,10	120	—	114	—
16		57,5	16	170	242,2	—	4,21	123	—	119	—

Die Zuntzsche Methode verwendet man mit grossem Vorteil zu Untersuchungen über die allmähliche Verbrennung von Nährstoffen, zum Studium des Einflusses von Medikamenten und krankhaften Zuständen auf den Gaswechsel etc.; ferner, bei Verwendung des transportablen Apparates, zur Bestimmung des Einflusses von Arbeit auf den Gaswechsel. Wir erhalten dabei Werte, die wir mit dem Grundumsatz der betreffenden Person resp. gleichaltriger und gleichschwerer Personen vergleichen können. Als Grundumsatz bezeichnen wir die bei nüchternen Patienten in völliger Muskelruhe gewonnenen Gaswechselwerte. — Über das Verhalten des respiratorischen Quotienten ist an anderer Stelle schon gesprochen worden.

Bei der Bewertung abnormer Resultate sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Gewöhnung des Patienten an den Apparat sehr wesentlich ist. Ausserdem ist selbstverständlich eine exakte Technik erste Voraussetzung.

Aus dem mit Hilfe dieses Verfahrens ermittelten O_2-Verbrauch lässt sich auch in folgender Weise der Energieumsatz während der Versuchsperiode und allerdings nur annähernd auch der 24 stündige berechnen, wenn die N-Ausscheidung im Harn bekannt ist.

Das Prinzip der Berechnung gründet sich auf folgende Überlegung: Bei der Oxydation einer Substanz von bestimmter Zusammensetzung bis zu den Endprodukten wird eine gewisse Menge O_2 verbraucht, CO_2 gebildet und Wärme entwickelt. Die Einheit verbrauchten Sauerstoffs (oder gebildeter Kohlensäure) entspricht einer bestimmten Menge Wärme — dem kalorischen Faktor des O_2 oder des CO_2. Sie sind S. 8 bereits angegeben.

Es handelt sich bei der Berechnung des Gesamtumsatzes nun darum, unter Berücksichtigung der Verschiedenheit des kalorischen Koeffizienten für die einzelnen Nährstoffe, die Beteiligung der einzelnen an der Gesamtzersetzung festzustellen. Wenn der N im Harn bekannt ist, so lässt sich hieraus die Menge des zersetzten Eiweisses berechnen und die auf die Oxydation des Eiweisses entfallende O_2- und CO_2-Menge feststellen. Der Rest des Sauerstoffs und der CO_2 entfällt auf die Verbrennung der Kohlehydrate und Fette. Es kommt nicht darauf an, die zersetzte Menge dieser Substanzen im einzelnen zu bestimmen, sondern nur die auf ihre Zersetzung entfallende Wärmemenge. Diese lässt sich nach folgender von Zuntz herrührenden Berechnung aus dem nach Abzug des Eiweiss-O_2 und -CO_2 verbleibenden O_2- und CO_2-Restes und dem daraus resultierenden respiratorischen Quotienten ermitteln.

R Q und Kal. O_2 betragen

	R Q	Kal. O_2 für 1 l O_2
bei Verbrennung von Fett .	0,707	4,686
» » » Stärke	1,000	5,047
Einer Differenz von . . .	0,293	entspricht eine Differenz von 0,361
» » » . . .	0,001	» » » » 0,00123

Also steigt für ein Tausendstel im Anstieg des R Q über den Wert der Fettverbrennung (0,707) der Kal.-Wert des O_2 um 0,00123. Demnach entspricht einem Resp.-Quot. von $(0{,}707 + x \,.\, 0{,}001)$ ein Kal.-O_2-Wert von $(4{,}686 + x \,.\, 0{,}00123)$. Mit Hilfe dieser Zahl lässt sich für jeden R Q der kalorische Wert berechnen.

Auch ohne Bestimmung der N-Ausscheidung im Harn lässt sich nach dem Zuntzschen Verfahren der Umsatz allein aus dem Kal. O_2 bestimmen, der für die einzelnen Nahrungsstoffe wenig verschieden ist.

Der Eiweissstoffwechsel.

Versuchsanordnung: Voraussetzung ist die Kenntnis der Eiweisszufuhr, wenn der Versuch bei Nahrungszufuhr stattfindet oder die Kenntnis des unbeeinflussten Hungerwertes, der in der Regel am 4.—5. Hungertage eintritt. Untersucht man bei Nahrungszufuhr, so ist ferner wichtig die Berücksichtigung folgender elementarer Regeln im Verhalten des Eiweissstoffwechsels.

1. Das Individuum bedarf einer bestimmten Menge von Eiweiss, wenn nicht Eiweiss vom Körper zu Verlust gehen soll. Pro kg Körpergewicht beträgt diese Menge ca. 1,5 g. Im allgemeinen muss man beim Erwachsenen mit einer Eiweisszufuhr von im Minimum 80 g in der Nahrung rechnen, wenn auch Versuche vorliegen, wo — allerdings bei Erhöhung der Gesamtkalorienzufuhr — geringere Mengen in der Nahrung ausreichten.

2. Die Eiweisszersetzung ist abhängig von der Grösse der vorausgegangenen Eiweisszufuhr und der Gesamtzufuhr an Nahrung, und der Körper braucht eine gewisse Zeit, um sich mit der neuen Zufuhr ins Gleichgewicht (N-Gleichgewicht) zu setzen. War die vorausgegangene Nahrung eiweissreicher als die Versuchsnahrung, so wird zunächst Eiweiss in grösserer Menge zersetzt als der Zufuhr entspricht, war die Nahrung ärmer an Eiweiss, so wird zunächst weniger zersetzt als zugeführt und erst allmählich, sofern normale Verhältnisse vorliegen, die Gleichgewichtslage erreicht.

3. Eine das Kalorienbedürfnis übersteigende Nahrung führt zu einer Einschränkung der Eiweisszersetzung. Es kann in pathologischen Fällen so eine abnorme Eiweisseinschmelzung verdeckt werden, z. B. im Fieber.

4. Kalorienarmut der Nahrung führt zu Eiweissverlusten vom Körper. Es muss also bei solchen Versuchen auf die ausreichende Energiezufuhr geachtet werden.

5. Wichtig ist ferner, dass während des Versuches Änderungen der Versuchsanordnung, welche das Resultat in dem angedeuteten Sinne trüben können, nicht stattfinden. Auch auf die Flüssigkeitszufuhr muss geachtet werden, da einerseits geringe Wassermengen in der Nahrung zu N-Retentionen, plötzliche starke Überschwemmungen mit Wasser zu Ausschwemmung von N-haltigen Substanzen führen können. Auch muss auf die

gleichmäßige Zufuhr von Kochsalz geachtet werden, welches gleichfalls von Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der N-Ausscheidung sein kann.

Einen vollständigen Einblick in den Eiweissstoffwechsel gibt nur die gleichzeitige Berücksichtigung des Nahrungs-, Harn- und Kotstickstoffes. Allerdings erfährt man auf diese Weise nur den Umsatz aller N-haltigen Substanzen, die auch noch andere als Eiweisssubstanzen im engeren Sinne umfassen, z. B. Nukleine, Aminosäuren. Den Umsatz im Speziellen festzustellen sind wir nicht im Stande. In der Regel wird der Kotstickstoff von dem Nahrungsstickstoff abgezogen und als nicht resorbiert in Rechnung gesetzt. Es ist fraglich, ob eine derartige Auffassung auch unter den Umständen richtig ist, wo eine normale Beschaffenheit des Kotes vorhanden ist. Der Kotstickstoff ist vielmehr zum allergrössten Teil, vielleicht in der Norm ausschliesslich, Abkömmling der Darmsäfte, die, abhängig von der Nahrung, in verschieden grosser Menge in den Darm entleert werden. Will man nur die Grösse der Eiweisszersetzung feststellen — also die Menge des im Körper verbrannten Anteils — so ist es richtiger, nur den Harnstickstoff in Betracht zu ziehen. Handelt es sich um die Feststellung des Eiweissumsatzes, so muss ausser Harn- und Kotstickstoff noch der durch Haut u. s. w. zu Verlust gehende N in Rechnung gesetzt werden.

Der N-Verlust im Kot beträgt in der Norm etwa 8—10 %. Er geht parallel mit der Trockensubstanz des Kotes.

Kohlehydrat- und Fettstoffwechsel.

Zur Feststellung des Umsatzes dieser Stoffe muss ein vollkommener Bilanzversuch mit C- und N-Bestimmung angestellt werden. Wenn Nahrung und Kot analysiert werden, erhält man nur Aufklärung über die **Resorption** dieser Stoffe. Resorptionsversuche, die auch die Eiweissresorption berücksichtigen, haben besondres klinisches Interesse bei Darm-, Leber-Pankreasleiden und kommen als differential-diagnostische Methode bei diesen Krankheiten in Frage.

Wichtig ist die Kenntnis des Kohlehydratstoffwechsels beim Diabetes mellitus. Man nimmt an, dass die nicht im Harn ausgeschiedenen Kohlehydraten verbrannt werden. Um also einen Einblick in den Kohlehydratstoffwechsel zu bekommen, muss man die Zufuhr in der Nahrung kennen. Man bestimmt entweder zu diesem Zweck die Kohlehydrate in der Nahrung quantitativ oder man nimmt aus den Tabellen Durchschnittswerte für den Kohlehydratgehalt an, was für klinische Zwecke

ausreichend ist. Bei der Toleranzprüfung gibt man eine kohlehydratfreie Standardkost (s. Anhang) und 100 g Weissbrötchen. Je nach dem Verhalten der Zuckerausscheidung variiert man die Zulagen (100 g, 75 g, 50 g, 0 g Brot).

Nukleinstoffwechsel.

Beim Nukleinstoffwechsel handelt es sich einmal um die Feststellung der Grösse des endogenen Purinwertes und ferner um das Verhalten der Harnsäure und Purinbasenausscheidung nach Zufuhr von nukleinhaltigem Material, um die Prüfung der Fermenttätigkeit im Nukleinumbau. Der Gesunde scheidet von zugeführten Nukleinbasen bis zu 60 % als Harnsäure aus. Der grösste Teil der Purinkörper im Harn besteht aus Harnsäure, das Verhältnis der Harnsäure zu den Basen im Harn beträgt 4,5—9,5 : 1. Die nicht als Basen oder Harnsäure ausgeschiedenen Nukleinsubstanzen werden im Körper weiter zu Harnstoff oxydiert und als solcher ausgeschieden.

Um die endogenen, von der Nahrung unabhängigen Purinkörper festzustellen, verabreicht man dem Kranken eine purinfreie Kost, die folgendermaßen zusammengesetzt ist: Milch, Eier, Butter, Zerealien, Kohlehydrate. Man muss auch hier dem Kalorienbedürfnis Rechnung tragen und Unterernährung und Überernährung vermeiden, da beide, vor allem aber die letztere, den endogenen Purinwert beeinflussen können.

Salzstoffwechsel.

Die Durchführung eines exakten Salzstoffwechsels erfordert die Analyse der Nahrung, des Kotes und des Harnes. Der Salzgehalt der Nahrungsmittel wechselt erfahrungsgemäß so sehr, dass Durchschnittswerte nicht immer ein richtiges Bild geben. Ein grosser Teil der Mineralstoffe, vom Ca z. B. bis zu 80 % werden durch den Kot ausgeschieden, dasselbe gilt vom Eisen, so dass ohne die Analyse des Kotes ein Urteil über die tatsächlichen Verhältnisse nicht möglich ist. Die Ausscheidung einzelner Mineralstoffe ist ferner abhängig von der Anwesenheit anderer Mineralien, z. B. des Kalks von der Menge der Phosphorsäure in der Nahrung, des Kaliums vom Natrium und umgekehrt. Man wird also, falls man den Ca-Stoffwechsel bestimmen will, auch den P-Stoffwechsel in Betracht ziehen müssen, ebenso beim Kalistoffwechsel den Natriumstoffwechsel. Der Schwefelstoffwechsel geht parallel mit dem Eiweissstoffwechsel und gibt ein Maß für den Eiweissumsatz. Ferner ist zu beachten, dass die in den Ausscheidungen erscheinenden Mineralien nicht nur in ionisierter, anorganischer Form,

sondern auch in organiseher Bindung eingeführt werden, z. B. der P, Ca. Man müsste also in der Nahrung und in den Ausseheidungen anorganische und organische Salze getrennt bestimmen. Bei der Schwierigkeit und der Mühseligkeit der Mineralstoffanalysen wird die Auswahl der Nahrung auf möglichst einfache Zusammensetzung sehen.

Bei manchen Krankheiten, vor allem bei der Nephritis, hat die Prüfung der Koehsalzausseheidung grosses Interesse, um die Funktion der Nieren kennen zu lernen. Man geht zu diesem Zweek von einer kochsalzarmen Nahrung (s. Anhang) aus, gibt naeh vorausgegangener Bestimmung der Koehsalzausseheidung 10 g Koehsalz der Nahrung zu und beobachtet die Ausseheidung, wobei auf die unveränderte Zufuhr von Wasser geachtet werden muss.

Wasserstoffwechsel.

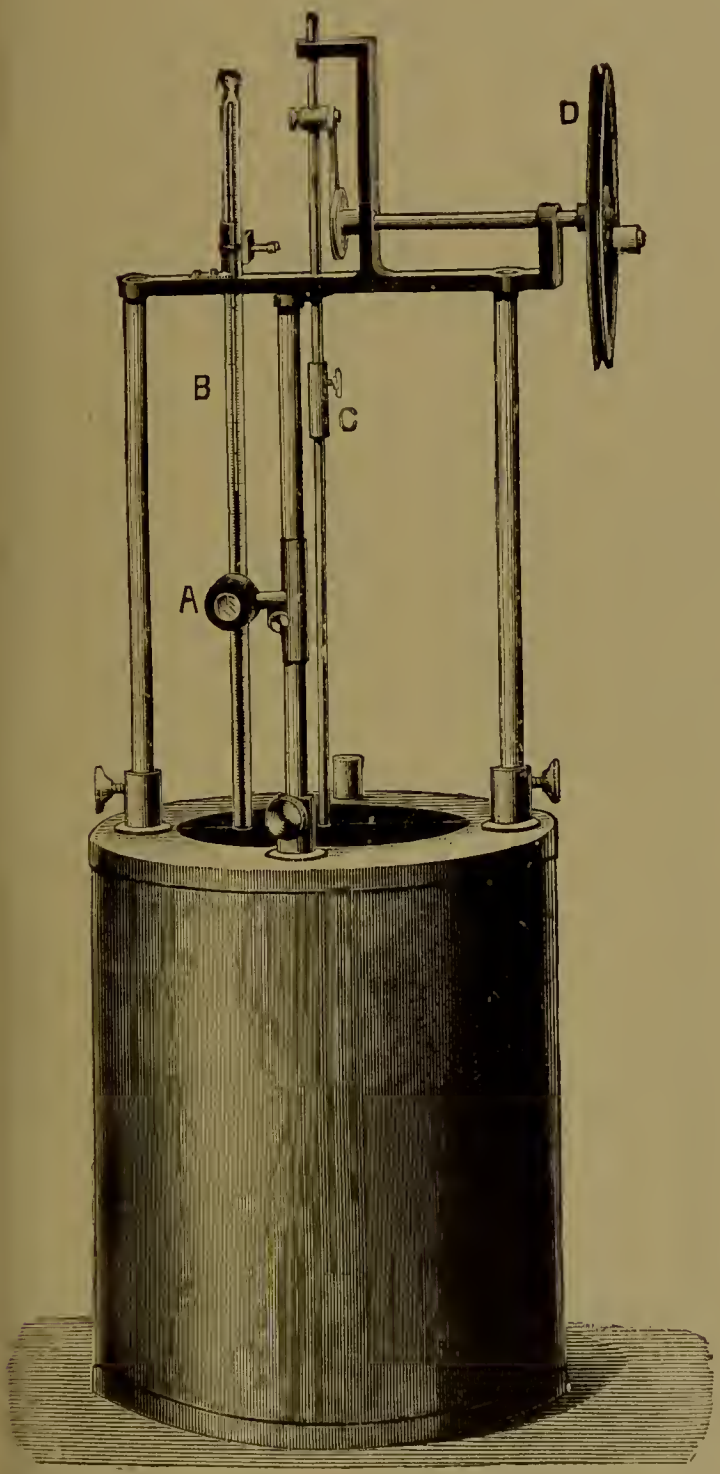
Eine genaue Wasserbilanz ist nur möglieh in einem Versueh, der aueh die Ausseheidung dureh Lungen und Haut in Rechnung zieht, also in einem Respirationsapparat. Versuche, welche nur den Harn berücksiehtigen oder die Perspiratio insensibilis dureh genaueste tägliehe Wägung bestimmen, können nur Annäherungswerte geben. Unter gleichmäßigen Versuchsbedingungen, bei gleieher Nahrungszufuhr, gleiehem äusserem Verhalten, Aussehaltung von gröberen Muskelbewegungen, gleichbleibender Aussentemperatur und Luftfeuehtigkeit kann man allerdings annehmen, dass die Verteilung der Wasserabgabe auf die drei Ausscheidungsstätten gleiehmäßig bleibt und dass $^2/_3$ des Wassers den Körper dureh den Harn, der Rest ihn dureh Haut und Lunge verlassen. Bei Steigerung der Verbrennungen, bei Sehweissverlusten, beim Diabetes mellitus und insipidus ete. ändert sieh selbstverständlieh das Verhältnis.

Kalorimetrie der Nahrung. des Harns. Kotes etc.

Von den zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Stoffe oder Flüssigkeiten in Betraeht kommenden Apparaten ist die Berthelot-Mahlersche oder Hempelsche oder eine von anderen Autoren mit nur unwesentlichen Abweiehungen konstruierte Bombe zu nennen. Die Bombe (s. Abb. 4) besteht aus einem verniekelten Stahlgefäss oder aus Eisen (Hempel) von etwa 300 ccm Inhalt mit fest aufsehraubbarem Deckel, der in der Mitte eine Verstärkungsleiste trägt, durch welehe die Gaszu- und Ableitungskanäle $S_1 K_1$ gelegt sind. Der Sauerstoffzuleitungskanal $S_2 K_2$ setzt sieh in ein bis fast an den Boden der Bombe reiehendes Platinrohr R fort, das die eine Elektrode mit dem Pol (P_2) bildet. Durch die Mitte des Bombendeckels

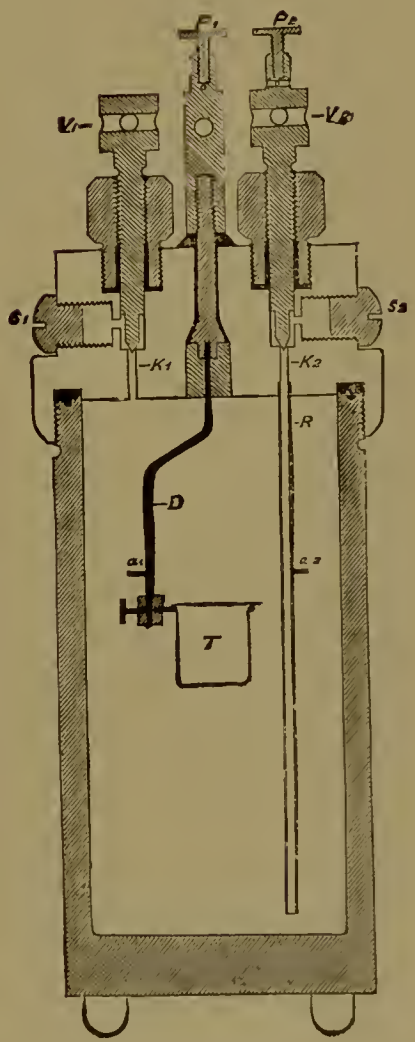
führt ein isolierter Platindraht (D), der die zweite Elektrode Pol (P_1) bildet und an dem auch das zur Aufnahme der Substanz dienende Schiffchen

Abb. 3.



Kalorimeter-Gefäss nach Berthelot-Mahler.

Abb. 4.



Querschnitt der Berthelot-Mahlerschen Bombe.

aus Platin (J) (Berthelot) sich befindet. Dieser wie auch das Platinrohr besitzen je einen kurzen Platinansatz (a_1, a_2), um den der Zünddraht

geschlungen wird. Die mit Sauerstoff gefüllte und die Substanz enthaltende Bombe wird in ein Wasserkalorimeter (Abb. 3) eingestellt. Die nach der Zündung, welche auf elektrischem Wege geschieht, entwickelte Wärmemenge wird in dem Temperaturansteig ausgedrückt, der an einem am Wasserkalorimeter angebrachten Beckmannschen Thermometer abgelesen wird. Um aus der Temperaturerhöhung die auf die Verbrennung der zu untersuchenden Substanz entfallende Wärmemenge berechnen zu können, ist erstens die auf die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeterwasser und seiner Umgebung entfallende Quote zu berechnen, was nach der Regnault-Pfaundlerschen, durch das Stohmannsche Korrektionsglied ergänzte Formel geschieht, ferner muss die Menge des im Kalorimeter befindlichen Wassers und der Wasserwert der Bombe bekannt sein. Die durch die Verbrennung erzeugte Wärme erhöht nämlich nicht nur die Temperatur des Wassers, sondern auch die der Kalorimeterbestandteile, die die gleiche Temperatur wie das Wasser haben. Es muss also die zu dieser Temperaturerhöhung nötige Wärmemenge bekannt sein. Man muss daher diejenige Wassermenge durch einen entsprechenden Versuch feststellen, welche durch die gleiche Wärmemenge dieselbe Temperaturveränderung erleidet wie die Bestandteile der Bombe. Ferner muss bekannt sein die durch die Verbrennung des Eisendrahts entstehende und die bei der Bildung von Salpetersäure aus dem verbrannten N entstehende Wärme.

Zur Berechnung der bei der Verbrennung des Eisendrahts entstandene Wärme nimmt man nach Landolt-Börnstein[1]) für 1 g Eisendraht 1615 Kal. an oder stellt in einem Versuch die Verbrennungswärme fest.

Die bei der Verbrennung des N gebildete Salpetersäure wird in der Weise bestimmt, dass man die aus dem Schiffchen des Kalorimeters herausgespülte Flüssigkeit gegen $^1/_{10}$-Normallauge mit Congo als Indikator titriert. 1 cm $^n/_{10}$-Lauge = 1,4 Kal. Die Menge der verbrauchten Normalnatronlauge mit 1,4 multipliziert, gibt die aus dem verbrannten N herrührende Wärmemenge an.

Die Ausführung einer kalorimetrischen Bestimmung umfasst drei Einzelperioden nach Striegel, Oppenheimers Hdb. d. Biochemie:

1. Die Vorbereitung der Substanz,
2. das Einbringen der Substanz und die Füllung der Bombe,
3. die eigentliche Verbrennung.

Vorbereitung der Substanz. Feste Körper werden zunächst fein gepulvert, im Wassertrockenschranke getrocknet und die Trocken-

[1]) Tabellen, III. Aufl., S. 440.

substanz mittels einer geeigneten Presse in die Form kleiner Pastillen im Gewichte von 0,3—0,5 g gebracht, welche nach genauem Wägen direkt zur Verbrennung dienen können. Flüssigkeiten werden vor der Verbrennung auf ein einem Gewichte und Brennwert nach bekanntes Aufsaugmaterial gebracht. Als solches haben sich besonders Pflöckchen aus reiner Zellulose bewährt.

Die Pflöckchen werden in grösserer Anzahl bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in einem fest verschlossenen Wägeglas aufbewahrt und nach Bedarf abgewogen. Zur Beschickung der Pflöckchen mit Flüssigkeit kann man verschieden verfahren. Von leichtflüssigen Stoffen, z. B. Harn, wird eine genau gemessene Menge (10 ccm) auf einmal oder in zwei Portionen mittels einer Pipette auf das Zellulosepflöckchen, welches auf einem sauberen Uhrglase steht, langsam aufgetragen. Der grösste Teil der Flüssigkeit wird sofort vom Pflöckchen aufgesogen, der Rest sammelt sich auf dem Uhrglase. Bringt man nun das Pflöckchen nebst Uhrglas in einen Vakuum-Exsikkator, so wird schon bei Zimmertemperatur der auf dem Uhrglase befindliche Rest unter Verdunstung des Wassers in das Pflöckchen nachgezogen. Gelingt dies nicht vollständig, so muss man die Substanz im Trockenschrank erwärmen (nicht über 50—60°). Das letztere ist wegen der leichten Zersetzbarkeit vieler flüssiger Substrate nach Möglichkeit zu vermeiden. Zum Auftropfen der Flüssigkeit auf das Pflöckchen kann man sich auch kleiner, retortenartig geformter Tüpfelgefässe bedienen, welche man mit der Substanz zusammen wiegt. Die Anwendung solcher Gefässe hat den Vorteil, dass man die aufzusaugenden Quantitäten Flüssigkeit besser dosieren kann. Die Gewichtsabnahme des Tüpfelgefässes nach Beendigung des Aufsaugens ergibt die Menge der zur Verbrennung gelangenden Substanz. Ölige Flüssigkeiten oder Stoffe wachsartiger Konsistenz löst man nach dem Abwägen in passenden leicht flüchtigen Lösungsmitteln wie Äther, Petroläther, Chloroform etc., füllt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen und bringt aliquote Teile wie oben beschrieben auf das Zellulosepflöckchen.

Einbringen der Substanz. Die gepresste oder auf dem Pflöckchen befindliche Substanz wird in das Platinschiffchen gebracht und letzteres an dem Platinrohr befestigt. Die galvanische Verbindung zwischen den beiden Polen wird durch einen genau abzumessenden 0,1 mm starken Eisendraht hergestellt, welcher zugleich in Form einer Schlinge um die Substanz zu legen ist (der kalorische Wert des Eisendrahtes ist ein- für allemal festzustellen). Nachdem dies geschehen, wird der Deckel auf die Bombe festgeschraubt und dann Sauerstoff bis zu 20 Atmosphären Spannung eingeleitet. Die Bombe muss natürlich gut schliessen. Hierauf setzt man

die Bombe in das Kalorimetergefäss (Abb. 3) ein, welches schon vorher mit derjenigen Wassermenge beschickt wurde, welche dem zugrunde gelegten Wasserwert des Kalorimeters entspricht. In dem Wassergefäss befindet sich eine Rührvorrichtung (CD), die durch einen kleinen Motor mit gleichmäßiger Geschwindigkeit betrieben werden kann. Zuletzt wird das Thermometer (B), in $^1/_{100}$ Grade geteilt und mit Lupe (A) zum Ablesen versehen, eingebracht.

Das Kalorimeter ist am besten in einem Raume aufzustellen, dessen Temperatur etwas unter der durchschnittlichen Zimmertemperatur liegt und dabei keinen erheblicheren Schwankungen ausgesetzt ist.

Die eigentliche Verbrennung. Nachdem die Bombe in das Kalorimetergefäss eingebracht und Temperaturausgleich eingetreten ist, setzt man das Rührwerk in Bewegung und notiert von Minute zu Minute die Temperatur des Kalorimeterwassers, bis dieselbe entweder konstant bleibt oder ein sehr geringes gleichmäßiges Steigen resp. Sinken aufweist. Wenn dies einige Minuten hindurch der Fall gewesen, so ist der Vorversuch beendet. Nunmehr wird der elektrische Strom geschlossen, wobei die Zündung erfolgt, und der Hauptversuch beginnt. Von Minute zu Minute wird das Steigen der Temperatur abgelesen; besondere Sorgfalt ist auf die scharfe Feststellung des Temperaturmaximums zu legen. Dies tritt zumeist 2—3 Minuten nach erfolgter Zündung ein; hiermit schliesst der Hauptversuch ab. Die erste Ablesung, die ein Sinken zeigt, ist gleichzeitig der Beginn des Nachversuches (ϑ_n). Im nun folgenden Nachversuch beobachtet man das Fallen der Temperatur noch 6—8 Minuten lang, dann ist die Verbrennung beendigt. Die Bombe wird sodann aus dem Wasser genommen und, nachdem die Verbrennungsgase und der überschüssige Sauerstoff durch Öffnen des Gasabzugskanals entfernt sind, in ein festgeschraubtes Ringstativ gebracht und mittels eines Hebels geöffnet. Hat man sich von der Vollständigkeit der Verbrennung überzeugt, so spült man die Bombe mit Wasser aus und bestimmt durch Titration die Menge Alkali, welche nötig ist, um das Wasser zu neutralisieren. Diese entspricht der entstandenen Salpetersäure und ist bei der Berechnung zu berücksichtigen. Ferner muss bei der Berechnung die Verbrennungswärme des angewandten Eisendrahtes, und, wenn Substanz auf Pflöckchen gesogen wurde, der Brennwert des letzteren in Abzug gebracht werden.

Der Berechnung der Verbrennungswärme V einer Substanz haben folgende Grössen als bekannt zugrunde zu liegen:

das Gewicht des Kalorimeterwassers (W),
der Wasserwert der Bombe (WB),
» Brennwert des Eisendrahtes (Z),

der kalorische Wert der entstandenen Salpetersäure (St),
die Temperaturerhöhung im Kalorimeter während des eigentlichen Versuchs (T).

Aus diesen Zahlen würde sich die Verbrennungswärme unkorrigiert ergeben entsprechend der Formel

$$V = T \times (W + W B) - (St + Z).$$

Das Kalorimeterwasser kann jedoch von aussen her Wärme aufnehmen oder abgeben. Deshalb muss man bei jeder kalorimetrischen Berechnung gewisse Korrekturen anbringen, welche die wahre Temperaturdifferenz angeben. Zur Berechnung dieser Korrektur dient die zuerst von Regnault und Pfaundler aufgestellte, von Stohmann verbesserte Formel:

$$\Sigma \Delta \tau = \frac{v - v'}{\tau_1 - \tau} \left[\Sigma \vartheta^r + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\tau \right] - (n - 1)\, v.$$

Es bedeutet hierbei:

n = Zahl der Ablesungen im Hauptversuch,

v = mittlere Temperaturschwankung während des Vorversuchs pro Minute $= \frac{\tau_n - \tau_0}{n_1 - 1}$,

v' = mittlere Temperaturschwankung während des Nachversuchs pro Minute $= \frac{\tau_1{}^{n} - \tau_1{}^{0}}{N_2 - 1}$,

τ = mittlere Temperatur des Vorversuchs,

τ_1 = mittlere Temperatur des Nachversuchs,

ϑ = Temperaturen während des Hauptversuchs, wobei

ϑ_n = letzte Ablesung, ϑ_1 = erste Ablesung,

$$\Sigma \vartheta_r = \vartheta_1 + \vartheta_2 + \ldots \vartheta_{n-1} + \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{9}.$$

Die nach obiger Formel berechnete Korrektur $\Sigma \Delta \tau$ ist in die Hauptgleichung einzusetzen, welche sich dadurch folgendermaßen gestaltet:

$$V = (T + \Sigma \Delta \tau) \times W + W B - (St + Z).$$

Beispiel: Zur Verbrennung gelangten 10 ccm Menschenharn, auf ein Pflöckchen von 0,7280 g Nettogewicht gesogen und im Vakuum getrocknet.

Ablesungen am Präzisionsthermometer.

Vorversuch:	Hauptversuch:	Nachversuch:
$0' = 2{,}611^0$	$\vartheta_1 = 2' = 2{,}618^0$	$6' = 4{,}190^0$
$1' = 2{,}618^0$	$\vartheta_2 = 3' = 4{,}020^0$	$7' = 4{,}185^0$
$2' = 2{,}618^0$	$\vartheta_3 = 4' = 4{,}192^0$	$8' = 4{,}178^0$
	$\vartheta_4 = 5' = 4{,}195^0$	$9' = 4{,}174^0$
	$\vartheta_n = 6' = 4{,}190^0$	$10' = 4{,}168^0$

$$\text{Es ist } v = 0{,}0035 \qquad v^1 = -0{,}0054$$
$$\tau = 2{,}6157 \qquad \tau_1 = 4{,}179$$
$$\vartheta_n = 4{,}190 \qquad n = 5$$
$$\vartheta_1 = 2{,}618$$
$$\frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{9} = 0{,}1558.$$

Hieraus berechnet sich für die Korrektur:

$$\Sigma \Delta \tau = \frac{0{,}0089}{1{,}566}\,[15{,}1808 + 3{,}404 - 13{,}0785] - 4 \times 0{,}0035 =$$
$$0{,}0057\,[5{,}5055] - 0{,}0140 \quad \Sigma \Delta \tau = 0{,}0358.$$

Diese Korrekturgrösse wird zu der abgelesenen Temperaturerhöhung T addiert:

$$T + \Sigma \Delta \tau = 1{,}577 + 0{,}0174 = 1{,}5944^{\upsilon}$$ (Wassermenge + Wasserwert der Bombe).

Der Wasserwert des Kalorimeters beträgt 2739,0 Kal., woraus sich durch Multiplikation mit $(T + \Sigma \Delta \tau)$ die insgesamt entwickelte Verbrennungswärme zu 4366,00 Kal. berechnet.

Von dieser Grösse sind in Abzug zu bringen:

Brennwert des Eisendrahtes		12,00 Kal.
» entstandene NO_3H		14,56 »
» für 0,7280 g Pflöckchen » wenn 1 g = 4247 Kal.	. . .	3091,82 »
	Sa. =	3118,38 Kal.

Der wirkliche Brennwert für die vorliegenden 10 ccm Harn ist demnach gleich 1247,62 Kal.

Bestimmung des Wasserwertes der Bombe.

Es geschieht dies am einfachsten in der Weise, dass man eine genau abgewogene Menge einer Substanz, deren Verbrennungswärme genau bekannt ist, in der Bombe verbrennt. Man kann zu der Eichung des Kalorimeters Naphthalin, Benzoësäure oder Rohrzucker oder eine andere Substanz verwenden (s. Landolt, Tabellen).

Der Brennwert von	1 g	Naphthalin	beträgt 9667,8 Kal.
» »	1 g	Benzoësäure	» 6354,9 »
» »	1 g	Rohrzucker	» 3987,8 »

Aus einer solchen Substanz werden Pastillen gefertigt und in der bereits beschriebenen Weise die Verbrennung ausgeführt. Die Berechnung des Wasserwertes (W B) gestaltet sich nach folgender Formel:

wenn V Verbrennungswärme der Pastille,
W = Kalorimeterwasser,
WB = gesuchter Wasserwert,
T = korrigierte Temperaturerhöhung,
St Verbrennungswärme des Stickstoffs,
Z = » » Zündfadens,

so ist: $V = (W + WB)\,T - (St + Z)$

$$WB = \frac{V + St + Z}{T} - W.$$

Analyse des Harns.

Wasserbestimmung im Harn.

Prinzip: Wegen der Gefahr der Harnstoffzersetzung darf der Urin nicht einfach eingedampft werden. Man trocknet ihn daher im evakuierten Säureexsikkator und wägt den Rückstand bis zur Konstanz.

Apparate: Ein evakuierbarer Exsikkator (noch besser ist ein heizbarer Vakuumexsikkator oder ein Vakuumtrockenschrank). Wasserstrahlpumpe. Porzellanschiffchen von ca. 6—8 ccm Inhalt. Bürette 10 ccm $^1/_{10}$.

Ausführung: Das Porzellanschiffchen wird, nach 24 stündigem Trocknen im evakuierten Schwefelsäureexsikkator, in einer verschlossenen Glasröhre gewogen. Dann lässt man aus einer 10 ccm Bürette 5,00 ccm Urin, dessen spezifisches Gewicht genau bekannt sein muss, in das Schiffchen einfliessen und bringt es ohne Verluste in den Exsikkator (oder aber nimmt man die Füllung des Schiffchens schon im Exsikkator vor). Nun wird verschlossen und evakuiert. Nach 24 Stunden bringt man das Schiffchen wieder in die zur ersten Wägung benutzte Glasröhre und bestimmt die Gewichtsabnahme. Das Porzellanschiffchen wird dann nach nochmaligem 8 stündigem Verweilen im Vakuumexsikkator wieder gewogen und so fort bis zur Konstanz. Eventuell kann die abdunstende Oberfläche durch Einlegen kleiner geglühter Bimssteinstückchen (die selbstverständlich von Anfang an mitzuwiegen sind) vergrössert werden.

Wesentlich rascher geht die Austrocknung von statten, wenn ein erwärmbarer Vakuumapparat zur Verfügung steht (einen Vakuumtrockenschrank müsste man mit einigen Schalen Chlorkalzium beschicken). Nur

darf dabei die Temperatur nicht viel über 40° ansteigen, wegen der Gefahr der Urinzersetzung und ausserdem muss das Schiffchen vor dem Wägen $^1/_2$ Stunde im gewöhnlichen Exsikkator erkalten.

Berechnung: Das Gewicht des Schiffchens vor der Füllung und nach der Eintrocknung ergibt als Differenz den Trockenrückstand aus 5 ccm Harn. Daraus wird unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts des Urins der Wassergehalt berechnet (das spezifische Gewicht wird entweder durch Wägung im Pyknometer oder wenn mit Aräometer, wenigstens unter Berücksichtigung der Temperatur festgestellt).

Durch Multiplikation der verwandten Anzahl ccm Harn mit dem spezifischen Gewicht erhält man das wirkliche Gewicht von 5 ccm Harn und zieht davon den Trockenrückstand ab. Daraus ergibt sich der Wassergehalt des Harns in Prozenten.

Werte: Der Wassergehalt des Harns beträgt unter normalen Verhältnissen 95—96%.

Die Kohlenstoffbestimmung im Harn.

Man verfährt nach dem Liebigschen Prinzip der Elementaranalyse; der Harn wird in einem Schiffchen getrocknet und in einem der gebräuchlichen Verbrennungsöfen (Volhard, Kopfer) im offenen Rohr verbrannt.

Vorbereitung des Harns. 5 ccm Harn werden in einem Porzellanschiffchen, das mit Bimssteinstückchen beschickt ist, im Vakuum über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure getrocknet. Dann kommt das Schiffchen in das Verbrennungsrohr; die Verbrennung muss langsam vor sich gehen.

Vorbereitung des Rohrs. Ein gewöhnliches Verbrennungsrohr aus Jenenser Glas wird auf folgende Weise beschickt: 5 cm vor dem Ende des Rohrs nach dem Kaliapparat zu kommt eine ca. 2 cm lange Lage von Asbest. Dann eine ca. 5 cm lange Schicht von Bleisuperoxyd; auf diese wieder eine 2 cm lange Schicht von Asbest, darauf eine Kupferoxydspirale von 2 cm, an diese schliesst sich eine ca. 30 cm lange Schicht von gekörntem Kupferoxyd an, die wieder durch eine 2 cm lange Kupferspirale abgeschlossen wird. Darauf bleibt ein Raum für das Schiffchen mit dem Harn. Das Ende der Röhre wird durch eine in Methylalkohol oxydierte Kupferdrahtspirale, welche an dem einen Ende eine Öse hat, die die bequeme Herausnahme und Wiedereinführung in das Verbrennungsrohr gestattet, abgeschlossen. Das Rohr selbst ist mit einem durchbohrten

Gummistopfen abgeschlossen, durch den ein Glasröhrchen geht, welches die Zufuhr von Luft und Sauerstoff aus dem Spirometer gestattet. Luft und Sauerstoff werden vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr zuerst durch zwei Gefässe mit Schwefelsäure und Chlorkalziumtürme zur Trocknung geführt.

Die bei der Verbrennung entstehenden CO_2 und Wasserdampf werden durch ein am Ende des Rohrs befindliches U-förmig gebogenes Rohr geführt, welches Chlorkalzium zur Absorption des Wassers enthält. An das Chlorkalziumrohr ist durch eine Gummiverbindung der Kaliapparat angeschlossen; an diesen ein mit Natronkalk gefülltes U-förmiges Rohr. Der Kaliapparat ist beschickt mit 40 % Kalilauge. Er wird vor und nach dem Versuch gewogen; ebenso das Natronkalkrohr. Die Gewichtsdifferenz gibt die CO_2 in Grammen.

Zur Umrechnung in C dienen folgende Formeln:

$$\% \, C = \frac{\text{gefunden } CO_2 \times 300}{\text{Substanz} \times 11}$$

$$\log \frac{C}{CO_2} = 0{,}43573 - 1.$$

Gesamtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1].

Prinzip: Der gesamte, im Urin enthaltene Stickstoff wird durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in schwefelsaures Ammon übergeführt, das Ammoniak durch Erhitzen mit starker Lauge ausgetrieben und in Schwefelsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen. Durch Zurücktitrieren der vorgelegten Säure erhält man den als Ammoniak bestimmten Stickstoff.

Formel: Aus organischer N-haltiger Substanz entsteht $(NH_4)_2SO_4$. $(NH_4)_2SO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$.

Lösungen:

1. Kjeldahl-Schwefelsäure: zwei Gewichtsteile reiner und ein Gewichtsteil rauchender Schwefelsäure (stickstofffrei!) werden gemischt.

2. $33^1/_3$ %ige stickstofffreie Natronlauge.

3. Rotes Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum rubrum).

4. 4 % Lösung von Kaliumsulfid (Kalium sulfuratum purum).

[1] Kjeldahl, Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. Zeitschr. f. anal. Chemie, 1883, Band 22, S. 366—382.

5. $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure, enthaltend 9,808 H_2SO_4 im Liter. Herstellung: 11 g reine konzentrierte Schwefelsäure werden zu etwas destilliertem Wasser in einen 1 Liter Messkolben gegeben und dann bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Einstellung geschieht am besten gegen reine wasserfreie Soda (1 ccm $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure entspricht 10,61 mg Soda). Zu diesem Zweck wird eine genau abgewogene Menge reiner wasserfreier Soda (ca. 0,5 g) in wenig Wasser (ungefähr 30—50 ccm) gelöst, etwas Methylorange als Indikator zugesetzt und mit der bereiteten Schwefelsäure bis zur ersten bleibenden Rotfärbung titriert. Mittels der obigen Verhältniszahlen berechnet man sich den wahren Schwefelsäuregehalt der einzustellenden Lösung und verdünnt sie auf den normalen Gehalt.

6. $^1/_5$ Normal-Natronlauge, enthaltend 8,012 g Na OH im Liter. Herstellung: 8,5 g reines Ätznatron wird in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Einstellung erfolgt gegen die vorher bereitete und justifizierte $^n/_5$-Schwefelsäure oder gegen reine wasserfreie Oxalsäure (von dieser entspricht 9,002 mg je einem ccm $^n/_5$-Natronlauge).

7. Talkum venetum.

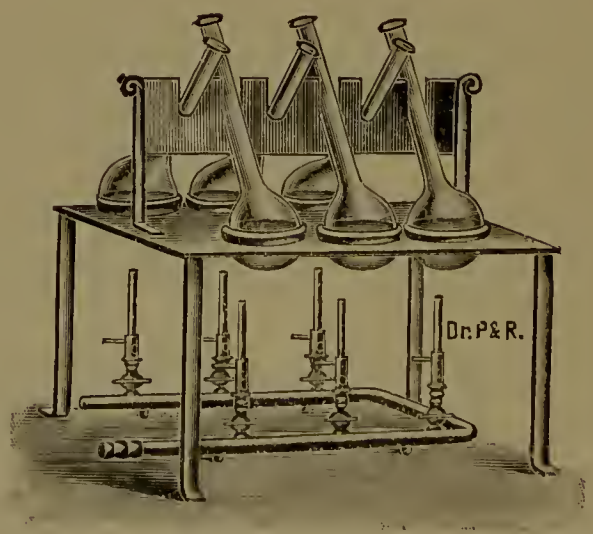
8. 1 $^0/_{00}$ige wässerige Methylorangelösung.

Geräte:

1. Langhalsige Kjeldahl-Oxydationskolben à 300 cm (Jenenser Glas!)

2. Verbrennungsapparat. Abb. 5.

Abb. 5.



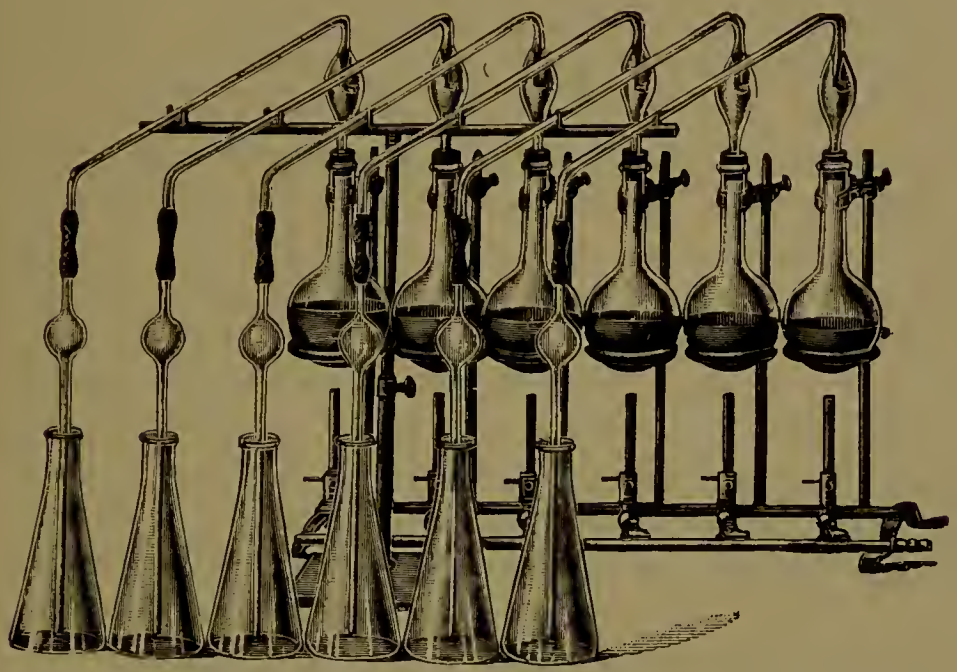
Oxydationsgestell zur Gesamtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

3. Destillationsapparat (für einzelne Bestimmungen Liebigscher Kühler). Abb. 6.

4. 2 Büretten.

5. Jenenser Kochkolben, Erlenmeyer Messzylinder etc.

Abb. 6.



Destillationsapparat zur Gesamtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Ausführung. A. Oxydation: 5 ccm Urin werden in den Kjeldahl-Kolben pipettiert. Nun lässt man 10 ccm der Schwefelsäuremischung langsam und vorsichtig, unter beständigem Bewegen des Kjeldahl-Kolbens zufliessen (Starke Erhitzung!). In wenigen Augenblicken ist die ganze Flüssigkeit tief braun gefärbt. — Nunmehr fügt man, um die Oxydation zu beschleunigen, eine kleine Messerspitze Quecksilberoxyd zu und setzt den Kolben auf den im Abzug aufgestellten Verbrennungsapparat. Am besten beginnt man mit kleiner Flamme zu erhitzen, dies besonders bei Urinen, die reich an organischen Stoffen sind (Diabetes, Nephritis), ferner bei Milch etc. Allmählich, sobald das stärkste Schäumen aufgehört hat, wird die Flamme verstärkt und nun mit voller Flamme solange erhitzt, bis die Flüssigkeit im Kolben wasserhell, farblos geworden ist (meist nach ca. 1—2 Stunden). Ein leichter, gelblicher Stich schadet nichts, da nach dem Erkalten auch dann die Flüssigkeit farblos wird.

B. Destillation: Man lässt aus der Bürette 30 ccm (genügt gewöhnlich) $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure in den als Vorlage dienenden Erlenmeyer-

Kolben einfliessen, verdünnt soweit mit Wasser, dass nachher das Kühlerrohr in die Flüssigkeit eintaucht (doch nicht mehr als $^1/_3$ des Kolbeninhalts, um für das dazu destillierende Wasser Platz zu lassen). Der Erlenmeyer-Kolben wird nun am Kühlerende vorgelegt, nachdem vorher einige Tropfen Methylorangelösung zugefügt wurden (Rotfärbung). Jetzt verdünnt man die im Kjeldahl-Kolben enthaltene Flüssigkeit reichlich, aber vorsichtig mit destilliertem Wasser und führt dann ohne Verluste in den 700 ccm-Kochkolben über. Noch 2—3 mal wird mit destilliertem Wasser nachgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls in den Kochkolben gebracht. — Nun muss das beim Oxydieren zugefügte Quecksilber ausgefällt werden, da dies sonst eine Verbindung mit dem Ammonsulfat eingeht, die durch Lauge nicht mehr zerstört wird, also Stickstoffverluste bedingen würde. Zu diesem Zwecke setzt man zu der Flüssigkeit im Kochkolben 40 ccm der Schwefelkaliumlösung: Es entsteht ein anfangs gelber, meist nach einiger Zeit braun-schwarz werdender Niederschlag von Schwefelquecksilber. — Um bei dem nachherigen Kochen das Stossen zu verhindern, fügt man mit Vorteil einen gehäuften Kaffeelöffel Talkum zu. — Nunmehr lässt man vorsichtig am Rande des Kochkolbens 50 ccm starke Natronlauge einfliessen, so dass möglichst keine Vermischung, sondern eine Unterschichtung mit Natronlauge eintritt. — Man kann dies auch durch langsames Ausfliessenlassen aus einer auf dem Boden des Kochkolbens aufgestellten Pipette erzielen (die Natronlauge muss ungefähr 5 mal so viel ccm betragen, als die zur Verbrennung benutzte Schwefelsäure). — Ohne stärkere Erschütterung wird alsdann der Kochkolben am Kühler adaptiert, umgeschüttelt, der Kühlwasserzufluss geöffnet und nunmehr kräftig erhitzt. Sobald die Flüssigkeit im Kochkolben stärker zu stossen beginnt, ist die Destillation beendet; gewöhnlich nach ca. $^1/_2$—$^3/_4$ stündigem Kochen. Ehe man nun die Flamme ausdreht, hat man die Vorlage vom Kühlerrohr abzunehmen, da andernfalls die Flüssigkeit in den sich abkühlenden Kochkolben zurückgesaugt würde. Man kann auch nach $^1/_2$ Stunde Destillation das Kühlerende aus der Vorlage auf deren Rand bringen und nun von Zeit zu Zeit die Reaktion prüfen. Sobald das Reagenzpapier keine alkalische Reaktion mehr anzeigt, ist die Bestimmung zu Ende.

C. Titration: Man lässt aus einer Bürette zu der in dem Erlenmeyer befindlichen roten Flüssigkeit unter Umschütteln langsam $^1/_5$ Normal-Natronlauge zufliessen, bis die anfangs schön rote Farbe rotgelb (lachsfarben) zu werden beginnt. Von da ab wird vorsichtig, tropfenweise, weiter titriert, bis eine auftretende Gelbfärbung nach längerem Schütteln (ca. 1 Minute) bestehen bleibt. Nun liest man die Anzahl der bis dahin verbrauchten ccm Lauge ab.

Berechnung: Man subtrahiert von der Anzahl ccm der vorgelegten Schwefelsäure die verbrauchten ccm Natronlauge. Der Rest der Schwefelsäure ist durch Ammoniak neutralisiert worden. Jeder ccm dieses Restes entspricht 2,8 mg Stickstoff.

Werte: Die Höhe der Stickstoffausscheidung hängt von der Menge des im Organismus zersetzten Eiweiss ab, ist also von der Eiweisszufuhr abhängig. Daher lassen sich bestimmte Durchschnittswerte nicht angeben. Ein mittelschwerer Erwachsener wird bei gemischter Kost durchschnittlich zwischen 12 und 18 g Stickstoff pro Tag ausscheiden.

Fehlerquellen: Während der Oxydation können durch starkes Aufschäumen Verluste eintreten entweder direkt durch Überlaufen oder dadurch, dass der hochgestiegene Schaum im Kolbenhals antrocknet und sich später schwer entfernen lässt. Deshalb anfangs langsam erhitzen! — Zu grosse Mengen von Quecksilberoxyd, zu deren Ausfällung nachher die zugesetzte Menge Schwefelkaliumlösung nicht ausreicht, können durch Bildung von Merkurammondoppelsalzen Stickstoff der Bestimmung entziehen. Ein weiterer Fehler kann bedingt sein durch zu geringen Laugenzusatz im Destillationskolben und dadurch bedingtes Fortbestehen der sauren Reaktion — man nehme daher lieber zu viel als zu wenig Natronlauge — und durch Undichtigkeit des Destillationsapparates. — Hat man bei der Destillation zu wenig Schwefelsäure vorgelegt, so sieht man dies an dem Gelbwerden der Flüssigkeit. Entdeckt man das vor Abschluss der Destillation, so kann man, falls es auf hohe Exaktheit nicht ankommt, noch eine abgemessene Menge $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure aus einer Pipette zufliessen lassen. — Längeres Offenstehenlassen des nicht titrierten Destillats ist zu widerraten, da Ammoniak aus der Luft absorbiert werden kann.

Genauigkeit: Bei exaktem Arbeiten gibt die Methode einwandsfreie Resultate.

Ammoniakbestimmung nach Schlösing-Neubauer[1]).

Prinzip: Das Ammoniak wird im abgeschlossenen Raum aus seinen Salzen freigemacht durch Einwirkung von schwachem Alkali und in einer Schwefelsäure von bekannter Konzentration aufgefangen. Durch Zurücktitrieren der Säure erfährt man die Menge des von der Säure aufgenommenen Ammoniaks.

[1]) Neubauer. Journal f. prakt. Chemie, Band **64**, S. 177. Zit. nach Neubauer-Vogel-Huppert, Analyse des Harns.

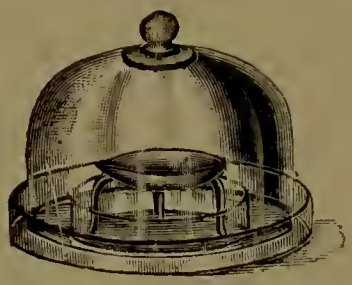
Lösungen: Als Alkali benützt man Kalkhydrat, da Kali- und Natronlauge auch andere stickstoffhaltige Verbindungen unter Bildung von Ammoniak zersetzen.

1. Frisch bereitete Kalkmilch.
2. $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure.
3. $^1/_5$ Normal-Natronlauge.

Formel: $Ca(OH)_2 + 2\,NH_4Cl = 2\,NH_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O$.

Geräte: Am besten benützt man den von Neubauer angegebenen Apparat (cf. Abbildung): Exsikkator, eine grössere und eine kleinere Glasschale, ein Glasdreieck. Weiterhin bedarf man: 2 Pipetten zu 25 und 20 ccm, 2 Büretten zu 50 ccm.

Abb. 7.



Apparat zur Ammoniakbestimmung nach Schlösing.

Ausführung: Die grosse Schale wird auf die Exsikkatorplatte gestellt und mit 20 ccm Urin beschickt. Auf diese Schale legt man das Glasdreieck. Darauf kommt die kleinere Schale zu stehen, in die man vorher aus der Bürette 20 ccm $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure einfliessen liess. Nun fügt man rasch mit der Pipette 20 ccm Kalkmilch zum Urin und stülpt rasch die Glasglocke über. Vorher muss deren Rand kräftig mit Talg oder besser Exsikkatorenfett bestrichen sein, damit ein völlig luftdichter Abschluss erreicht wird. — Man lässt den Apparat 3—4 Tage (bei konzentrierten Urinen bis zu 5 Tagen) bei Zimmertemperatur stehen. Dann öffnet man die Glasglocke (Drehen und vorsichtig seitlich drücken) und spritzt sie innen mit destilliertem Wasser aus. Die Schwefelsäure wird aus der Schale in ein grösseres Becherglas (ca. 200 ccm) gefüllt, die Schale mit destilliertem Wasser nachgespült und dieses ebenso wie das Spülwasser des Exsikkators mit der Säure vereinigt. Nun setzt man einige Tropfen $1\,^0/_{00}$ wässeriger Methylorangelösung zu und titriert mit $^1/_5$ Normal-Natronlauge bis zur Gelbfärbung.

Berechnung: Die Anzahl der bei der Titration verbrauchten ccm Natronlauge wird von den vorgelegten ccm Schwefelsäure abgezogen.

Jeder ccm $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure der Differenz — der demnach zur Neutralisation von Ammoniak verbraucht ist — entspricht $^{17}/_5$ mg Ammoniak.

Werte: Vom normalen Menschen werden pro Tag ausgeschieden bei gemischter Kost 0,6—1,0 g Ammoniak. Fleischnahrung gibt höhere, vegetabilische niedcrere Werte. Säurezufuhr führt zur Vermchrung, Alkaliaufnahme zur Verminderung der Ammoniakausscheidung.

Vermehrung des Ammoniaks finden wir bei schweren Leberaffektionen im Endstadium (mangelhafte Harnstoffsynthese), sowie bei der Acidose (hier bis zu 5,0 pro die).

Fehlerquellen: Alkalischer Harn gibt zu niedere Werte, da dic phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nur teilweise zerlegt wird. Eiweisshaltiger Urin wird am besten vor der Bestimmung durch Aussalzen mit Kochsalz (nach Salkowski) enteiweisst, da sonst die Analyse zu lange dauert.

Genauigkeit: Für Bestimmung des Ammoniaks im Urin gibt die Methode relativ brauchbare Werte, ohne indes für wissenschaftliche Untersuchungen zu genügen. Dagegen gestattet sie z. B. den Verlauf einer Acidose zu verfolgen.

Ammoniakbestimmung nach Krüger-Reich[1])-Schittenhelm[2]).

Prinzip: Durch schwache Alkalien wird das Ammoniak aus seinen Salzen ausgetrieben, im Vakuum abdestilliert und in Schwefelsäure von bekannter Konzentration aufgefangen. Zurücktitrieren der Schwefelsäure ergibt den Ammoniakwert. Um die Siedetemperatur herabzusetzen, wird der zu destillierenden Flüssigkeit Alkohol zugesetzt.

Formel: $2\,NH_4Cl + Na_2CO_3 = 2\,NH_3 + 2\,NaCl + CO_2$.

Lösungen und Chemikalien:

1. $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure,
   $^1/_5$-Normal-Natronlauge,
   $1\,^0/_{00}$-Methylorangelösung,
2. $96\,^0/_0$ Alkohol,
3. Natriumchlorid chemisch rein in Substanz,
4. Natriumkarbonat » » » »

Geräte: Vakuumdestillationskolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Wasserbad mit Thermomcter, Wasscrstrahlpumpe mit Wulffscher Flasche

[1]) Reich, Inaug.-Diss., Breslau 1902.

[2]) Schittenhelm, Zur Methodik der Ammoniakbestimmung. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1903, Bd. 39, S. 73.

oder Rückschlagventil, starker Peligot-Apparat. Zu diesem ein grosses Gefäss mit Eis. Trichter, Becherglas, Büretten, 50 ccm Pipette.

Ausführung: 50 ccm Urin werden im Destillationskolben mit ca. 10,0 Natriumchlorid und 1,0 Natriumkarbonat (bis zur deutlich alkalischen Reaktion) versetzt; der Kolben wird in ein Wasserbad gebracht. In die Peligotsche Röhre werden nun aus der Bürette 20 ccm $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure gegeben unter Zusatz einiger Tropfen Methylorangelösung, die Röhre in ein Gefäss mit Eis gesetzt und der eine Schenkel mit dem Destillationskolben, der andere mit der Wasserstrahlpumpe resp. Wulffschen Flasche verbunden. Sofort wird möglichst stark evakuiert und dann durch die 2. Röhre 20 ccm Alkohol in den Kolben gebracht. Man muss das gleichzeitige Hineingelangen grösserer Luftmengen vermeiden, weil es dabei zum Schäumen und Überschlagen in die Peligot-Röhre kommen kann. Nun wird das Wasserbad auf ca. 43° erwärmt und weiter ungefähr auf dieser Temperatur gehalten. Übrigens schadet eine etwas höhere Temperatur (bis zu 50°) höchstens insofern, als das Schäumen und damit die Gefahr von Verlusten sich steigert. Von 10 zu 10 Minuten werden weiterhin 20 ccm Alkohol zugegeben, eventuell auch etwas Wasser, wenn die Flüssigkeit zu rasch eindampft. Nach ca. 40 Minuten ist die Bestimmung zu Ende. Man gibt nochmals 10 ccm Alkohol zu, um die Wassertropfen in der Überleitungsröhre zu verjagen und schliesst dann mit einem Quetschhahn die Verbindung zwischen Pumpe und Peligot-Röhre ab. Erst dann (sonst würde Wasser zurückströmen!) wird die Wasserstrahlpumpe abgestellt und vorsichtig durch die 2. Röhre Luft in den Destillationskolben hineingelassen. Wenn im Innern des Apparats der normale Luftdruck wiederhergestellt ist, nimmt man die Peligot-Röhre ab. Ihr Inhalt wird in ein Becherglas geleert, mehrmals nachgespült und nun mit $^1/_5$-Normal-Natronlauge zurücktitriert.

Berechnung: Die Anzahl ccm $^1/_5$-Normal-Natronlauge, die bei der Titration verbraucht wurden, wird von den vorgelegten ccm $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure abgezogen. Jeder ccm der Differenz entspricht $^{17}/_5$ mg Ammoniak.

Werte: Siehe bei der Schlösingschen Methode.

Fehlerquellen: Jede geringste Undichtigkeit des Apparats verdirbt die Bestimmung. Fernerhin muss die Evakuirung beständig beobachtet werden. Insbesondere dürfen keine stärkeren Druckschwankungen in der Wasserleitung vorkommen (Entnahme von grossen Wassermengen aus demselben Rohre an andern Stellen des Hauses!). Auch ist es zweckmäßig, die Peligot-Röhre stets bis zu einer bestimmten, praktisch zu ermittelnden

Grenze zu füllen; meist wird das untere Ende der seitlichen Kugeln genügen. Bezüglich der Alkoholzuführung und der Temperatur des Wasserbades ist das nötige bei der Ausführung erwähnt.

Genauigkeit: Die Methode ist auf 1—2% genau. Dieselbe Genauigkeit zeigt sie auch bei Bestimmungen im Blut und Kot.

Fäzes werden vorher in der Reibschale mit $^1/_2$% HCl fein verrieben und auf bestimmtes Volumen aufgefüllt. Dann wie oben. Blut und seröse Flüssigkeiten werden direkt behandelt.

Harnstoffbestimmung nach Pflüger[1])-Bleibtreu[2]).

Prinzip: Durch Phosphorwolframsäure von entsprechender Konzentration werden im Harn die meisten stickstoffhaltigen Bestandteile mit Ausnahme von Harnstoff ausgefällt. Der ins Filtrat übergegangene Harnstoff wird durch Erhitzen mit Phosphorsäure zerlegt und in dem dabei gebildeten phosphorsauren Ammoniak der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Formel:

$$3\,CO(NH_2)_2 + 2\,H_3PO_4 + 3\,H_2O_2 = 2\,PO_4(NH_4)_3 + 3\,CO_2$$
$$2\,PO_4(NH_4)_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,SO_4(NH_4)_2 + 2\,H_3PO_4$$
$$SO_4(NH_4)_2 + 2\,NaOH = 2\,NH_3 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Lösungen und Chemikalien:

1. 10% Phosphorwolframsäurelösung mit Salzsäure: 45,0 g chemisch reine Phosphorwolframsäure[3]) wird in destilliertem Wasser aufgelöst, 50 ccm 25% Salzsäure zugesetzt und mit destilliertem Wasser zu 500,0 aufgefüllt. Die Mischung darf mit 2% Harnstofflösungen keine Trübung geben.
2. Kalkhydratpulver: Als Calcarea hydrica purissima im Handel.
3. Reine kristallisierte Phosphorsäure.
4. Die zur Kjeldahlmethode nötigen Chemikalien.
5. 2,5%ige Salzsäure.

Geräte: Verschiedene Pipetten (zu 50, 20, 10 ccm), 1 Messzylinder mit Glasstopfen 200 ccm, 1 Reibschale mit Pistill, Trockenschrank für 150°, Apparate zur Kjeldahlbestimmung.

---

[1]) Pflüger und Bohland, Verbesserung der Harnstoff-Analyse nach Bunsen usw. Pflügers Archiv 1886, Bd. 38, S. 575.

[2]) Pflüger-Bleibtreu, Die quantitative Analyse des Harnstoffs durch Phosphorsäure etc. Pflügers Archiv 1889, Bd. 44, S. 78.

[3]) Phosphorwolframsäure nur von Kahlbaum oder Merck, da manche sonstigen Präparate völlig unbrauchbar sind.

Ausführung: Da die quantitative Ausfällung des Harnstoffs von der Harnstoffkonzentration abhängig ist, so empfiehlt es sich [nach Gumlich[1])] Harne mit spezifischem Gewicht über 1017 entsprechend zu verdünnen.

Ferner muss man den Zusatz von Phosphorwolframsäure auf das nötigste beschränken, da ein Mehrzusatz die Exaktheit der Ausfällung beeinträchtigt. Daher ist eine vorherige Orientierung über die zu verwendende Menge notwendig.

Zu diesem Zwecke versetzt man 10 ccm Harn in einem kleinen Becherglas so lange mit Phosphorwolframsäure, bis eine filtrierte Probe bei erneutem Zusatz von Phosphorwolframsäure 2 Minuten klar bleibt. Die Filtrate sind nachher immer wieder zur Hauptmenge zurückzugiessen.

50 ccm Urin werden nun in dem aus dem Vorversuch berechneten Verhältnis mit Phosphorwolframsäuremischung versetzt, am besten in einem verschliessbaren Messzylinder von 200 ccm Inhalt. Dann füllt man bis zur Marke 200 mit 2,5 % Salzsäure auf, schüttelt gut durch und lässt 24 Stunden stehen. Darnach filtriert man in eine Reibschale ab. Um völlig klares Filtrat zu erreichen, empfiehlt es sich [nach Gumlich[2])] ein doppeltes Filter aus echtem schwedischem Papier oder Schleicher & Schüll Nr. 589 zu verwenden. Das Filtrieren geht zwar langsam vor sich und man muss auch hierbei noch öfters das Filtrat aufs Filter zurückbringen. Dafür hat man aber dann die Sicherheit, dass das schwer filtrierbare phosphorwolframsaure Ammonium vollständig im Niederschlag zurückgehalten ist; eine gesonderte Ammoniakbestimmung kommt damit in Wegfall. Das Filtrat wird mit Kalkhydratpulver bis zur alkalischen Reaktion zerrieben. Dann wird die Schale mit einer Glasplatte bedeckt, bis die bei der Verreibung entstandene blaue Farbe verschwunden ist und nun erst filtriert. 20 ccm des Filtrats, entsprechend 5 ccm Urin werden in einen Erlenmeyerkolben von ca. 250—300 ccm Inhalt gefüllt, den man vorher mit ca. 10 g kristallisierter Phosphorsäure beschickt hat. Der Kolben wird im Trockenschrank [Schöndorff[3]) 4 1/2 Stunden nach Abdunsten des Wassers gerechnet] auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die am Boden befindliche syrupartige Masse in warmem Wasser aufgelöst und unter sorgfältigem Nachspülen in einen Destillationskolben gebracht. Der Kolben muss bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt sein. Nach Zusatz von etwas Talkum und

---

1) Gumlich, Über die Ausscheidung des Stickstoffs im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1893, Bd. 17, S. 10.

2) Gumlich, l. c.

3) Schöndorff, Eine Methode der Harnstoffbestimmung in tierischen Organen und Flüssigkeiten. Pflügers Archiv 1896, Bd. 62, S. 1.

50 ccm 33 1/3 %iger Natronlauge wird rasch an den Kjeldahl-Destillationsapparat angeschlossen und in die vorgelegte 1/5-Normal-Schwefelsäure (25 ccm + dest. Wasser + 4 Tropfen Methylorangelösung) überdestilliert. Wenn das Destillat nicht mehr alkalisch abläuft, ist die Destillation zu Ende. Man titriert dann den Säureüberschuss mit 1/5-N-Natronlauge zurück.

Berechnung: } siehe bei der Mörner-Sjöqvistschen Methode.
Werte: }

Fehlerquellen: Harnstoff geht in den Niederschlag, wenn die Harnstoffkonzentration zu hoch ist: Urin ev. verdünnen. Verwendung schlechter Phosphorwolframsäure. Daher nur beste Präparate und Kontrollen! Überschuss an Phosphorwolframsäure ist durch die Anstellung der Vorprobe zu vermeiden, Ammoniakbeimengung durch exaktes Filtrieren des Phosphorwolframsäureniederschlags. Hippursäure, die ebenfalls der Fällung entgeht, wird infolge ihres geringen Stickstoffgehaltes kaum stören können.

Genauigkeit: Die Methode gibt [nach Spiess[1])] um ein geringes niedrigere Werte, als die von Mörner-Sjöqvist. Bezüglich der absoluten Genauigkeit gilt das bei dieser Methode gesagte.

Harnstoffbestimmung nach Mörner[2])[3])-Sjöqvist[2])-Folin[4]).

Prinzip: Die stickstoffhaltigen Substanzen des Harns mit Ausnahme von Ammoniak, Hippursäure, Kreatinin und Allantoin werden nach Zusatz von Chlorbaryum und Barythydrat mit Alkohol-Äther niedergeschlagen. Der Harnstoff und die genannten Bestandteile werden vom Alkohol-Äther aufgenommen. Nun wird im Vakuum der Äther-Alkohol und dann nach Zufügen von Magnesia usta das Ammoniak durch Erwärmen ausgetrieben. Der zurückbleibende Harnstoff wird durch längeres Kochen mit Chlormagnesium und Salzsäure in Ammoniumsalze übergeführt und nun unter Zusatz von Lauge destilliert. Das ausgetriebene Ammoniak wird in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und nach Entfernung der Kohlensäure (Aufkochen) bestimmt.

---

[1]) Spiess cit. nach Tierfelder-Hoppe-Seyler. Chemische Analyse.

[2]) Mörner-Sjöqvist. Eine Harnstoffbestimmungsmethode. Skandin. Archiv f. Physiol. 1891. Bd. 2. S. 438.

[3]) Mörner, Zur Bestimmung des Harnstoffs im Menschenharn. Skand. Archiv f. Physiol. 1903. Bd. 14, S. 297.

[4]) Folin, Eine neue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1901, Bd. 32, S. 504.

Folin, Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffes im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1902, Bd. 37, S. 548.

Formel:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,HCl + H_2O = 2\,NH_4Cl + CO_2$$

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O.$$

Lösungen:

1. Chlorbaryum-Barythydratlösung: Eine gesättigte Chlorbaryumlösung wird mit 5 % Baryumhydrat versetzt.
2. Äther-Alkoholmischung: 2 Volumteile Alkohol (97 %), 1 Teil Äther werden gemischt.
3. Magnesia usta (rein!).
4. Rauchende Salzsäure (spez. Gew. = 1,19).
5. Kristallisiertes Chlormagnesium (ammoniakfrei!).
6. 15 %ige N-freie Natronlauge.
7. $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure und -Natronlauge; alkoholische Methylorangelösung 1:1000.

Geräte: Trichter mit Platinkonus, Wasserstrahlpumpe, Kjeldahlkolben, Wasserbad mit Thermometer, Rückflusskühler, Kjeldahl-Destillationsapparat oder Liebigscher Kühler, Büretten.

Ausführung: 5 ccm des zu untersuchenden Urins werden in einem Erlenmeyerkolben (250 ccm) mit 5 ccm der Barytlösung und 100 ccm Alkohol-Äther versetzt. Das Gemisch bleibt verschlossen 12—24 Stunden stehen und wird dann durch ein mit Platinkonus geschütztes Filter unter geringem negativem Druck abgesaugt, das Filter mit kleinen Mengen von Alkohol-Äther (im ganzen 50—60 ccm) nachgewaschen. Am besten filtriert man sofort in einen Jenenser Kjeldahlkolben, der dann direkt zur Vakuumdestillation verwandt wird. Ein dazu passender Gummistopfen ist 3fach durchbohrt; in der einen Bohrung ist eine Kapillare, die bis fast auf den Boden des Gefässes reicht und an ihrem äusseren Ende mit kurzem Gummischlauch und regulierbarem Quetschhahn versehen ist. Die 2. Bohrung enthält das Thermometer, das bis über die Marke 60° sich im Innern des Kolbens befindet. Durch die 3. Bohrung ist der Kolben mit der Wulffschen Flasche und der Pumpe verbunden. Durch die Kapillare leitet man während der Destillation einen schwachen Luftstrom, dessen Stärke mit dem Quetschhahn reguliert wird (1—2 Blasen pro Sekunde). Es wird dann bei 55° im Vakuum unter Anschluss der Wasserstrahlpumpe und unter Zwischenschaltung einer Wulffschen Flasche und eines verstellbaren Quetschhahnes (doch geht es auch in einer offenen Schale) im Wasserbad der Alkohol-Äther abgedampft und nach Einengung auf ca. 25 ccm der Weg zur Saugpumpe gesperrt und dann durch langsames Öffnen

des Quetschhahns der Kapillare der normale Druck allmählich wieder hergestellt. Nach Zusatz von 2—3 g Magnesia usta und etwas Wasser wird bei derselben Temperatur weiter abgedampft, bis die Dämpfe nicht mehr alkalisch reagieren (angefeuchtetes rotes Lakmuspapier!), was bei einem Rückstandsvolum von 10—15 ccm meist der Fall ist. Dann werden 2 ccm gebräuchlicher 25 %iger Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20 g kristallisiertem Magnesiumchlorid und 2 ccm rauchender Salzsäure versetzt und nun der Kolben unter Anschluss eines Rückflusskühlers 2 Stunden lang auf dem Drahtnetz mit schwacher Flamme erhitzt. Die Schmelze wird nach kurzem Stehenlassen noch flüssig in ca. $^3/_4$ Liter Wasser gelöst und in den Destillationskolben übergespült. Die Vorlage des Destillationsapparats wird mit 20 ccm $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure (plus Wasser und einige Tropfen Methylorangelösung) beschickt. In den Destillationskolben bringt man 15—20 ccm 15 %ige stickstofffreie Natronlauge (Mehrzusatz ist nicht vorteilhaft wegen zu reichlicher Bildung von Magnesiumhydrat), schliesst rasch an den Kühler an und erhitzt so lange, bis das Destillat nicht mehr alkalisch abtropft. Zu diesem Zweck wird man $^1/_4$ Stunde nach Beginn des Siedens das Destillationsrohr nicht mehr in die Flüssigkeit der Vorlage eintauchen lassen, sondern auf dem Rande der Vorlage auflegen, sodass das Destillat in die Vorlage hineintropft. Von Zeit zu Zeit wird mit rotem Lakmuspapier kontrolliert. Die Destillation dauert meist kaum unter 1 Stunde und bis zu 2 Stunden. Die vorgelegte Schwefelsäure wird nach Beendigung der Destillation kurz aufgekocht und nach Abkühlen mit $^1/_5$-Normal-Natronlauge zurücktitriert.

Berechnung: Die verbrauchten ccm $^1/_5$-N.-Natronlauge werden von den vorgelegten ccm $^1/_5$-N.-Schwefelsäure abgezogen. Jeder ccm der Differenz entspricht 2,8 mg Stickstoff. Durch Multiplikation der gewonnenen Zahl mit $^{60}/_{28} = {}^{15}/_7$ (60 = Molekulargewicht von Harnstoff, davon 28 N) erhält man den Harnstoff der verwandten Urinportion.

Werte: Die Harnstoffausscheidung geht parallel der Eiweissaufnahme resp. -zersetzung im Organismus. Bei gemischter Kost beträgt die Harnstoffmenge des gesunden Erwachsenen 25—35 g. Wesentlicher als der absolute Wert ist das prozentuale Verhältnis zum Gesamtstickstoff und Ammoniak. In der Norm beträgt der Anteil des Harnstoffs am Gesamtstickstoff 80—90 %, der des Ammoniaks 3—5 %. Unter pathologischen Bedingungen (schwere Leberschädigung, Ammoniakverlust durch Azidose) kommt es zu einer Verschiebung dieses Verhältnisses: Der Harnstoff-N kann bis zu 50—60 % des Gesamt-N sinken, der Ammoniak-N bis über 15 % ansteigen. Selbstverständlich werden dabei auch die absoluten Harn-

stoffwerte sich ändern; aber sie allein erlauben keinerlei diesbezügliche Schlüsse.

Fehlerquellen: Von den oben genannten durch Äther-Alkohol nicht gefällten Substanzen sind keine wesentlichen Störungen zu erwarten. Von Allantoin bleibt nur der kleinste Teil gelöst. Hippursäure und Kreatinin werden bei der Erhitzung mit Chlormagnesium und Salzsäure nicht gespalten und das Ammoniak wird durch das Erhitzen mit Magnesia usta völlig ausgetrieben. Daher ist auch eine Ammoniakbestimmung zur Korrektion unnötig. Bei der Abdampfung muss man sich hüten 60° zu erreichen, weil bei dieser Temperatur Harnstoffzersetzung eintritt.

Genauigkeit: Parallelbestimmungen sowie Analysen von reinen Harnstofflösungen geben gut übereinstimmende Resultate. Über die absolute Genauigkeit der Harnstoffbestimmung aus Harn ist schwer ein Urteil abzugeben, da eine Standardmethode hierfür nicht existiert. Aus Harnen, denen bestimmte Mengen Harnstoff z. T. neben anderen stickstoffhaltigen Substanzen zugesetzt wurden, fand Boedtker[1]) die zugesetzten Werte auf 0,05 % genau wieder.

Modifikation bei diabetischem Urin: Zuckergehalt des Urins wirkt störend, da durch Erhitzen von Kohlehydraten mit Salzsäure bei Gegenwart von Harnstoff Huminsubstanzen gebildet werden. Infolgedessen ist bei diabetischen Urinen eine Modifikation des Verfahrens notwendig: Man versetzt die 5 ccm Urin statt mit der Barytmischung mit 1,5 g gepulverten Barythydrats, sucht durch Schütteln möglichst zu lösen und fügt dann 100 ccm Ätheralkohol zu. Weiterhin wie oben angegeben.

Kombinierte Ammoniak- und Harnstoffbestimmung nach Spiro[2]).

Prinzip: Aus dem zu untersuchenden Urin wird nach Alkalisieren mit Baryt das Ammoniak durch einen Luftstrom ausgetrieben und in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Dann wird (nach Mörner-Sjöqvist) mit Alkohol und Äther versetzt und im Filtrat nach Entfernung von Alkohol und Äther der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Lösungen:

1. $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure.
2. $^1/_5$-Normal-Natronlauge.

---

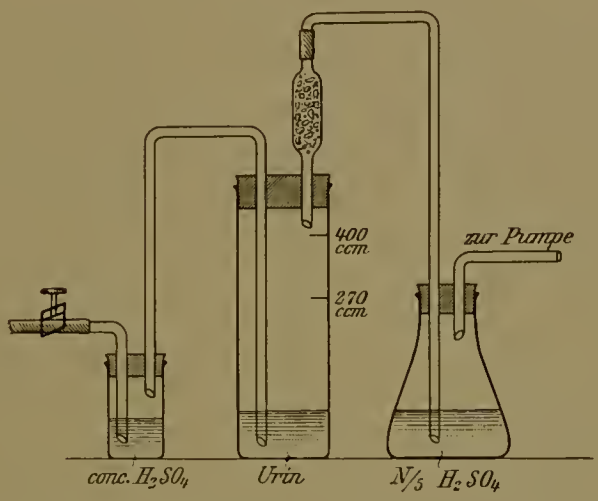
[1]) Boedtker, Notiz zu der Harnstoffbestimmungsmethode von Mörner-Sjöqvist. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1893, Bd. 17. S. 140.

[2]) Spiro, Zur Methodik der Ammoniak- und Harnstoffbestimmungen im Harn. Hofmeisters Beiträge 1907. Bd. 9. S. 4-1.

3. Wässrige Methylorangelösung 1:1000.
4. Barythydrat in Substanz.
5. Die zum Kjeldahlverfahren nötigen Lösungen etc.

Geräte: Ein Apparat (s. Abb. 8), zusammengesetzt aus einem Lufttrockenapparat, einem Standzylinder mit Marken bei 270 und 400 ccm und einer Vorlage zum Anschluss an die Wasserstrahlpumpe; die zum Kjeldahlverfahren nötigen Apparate.

Abb. 8.



Apparat zur kombinierten Ammoniak- und Harnstoffbestimmung nach Spiro.

Ausführung: 25 ccm Harn werden in dem hohen Zylinder des abgebildeten Apparats mit $1\,^1/_2$ g Barythydrat versetzt und zur Vermeidung starken Schäumens mit einer niedrigen Schicht Toluol bedeckt. Die Vorlage ist mit 25 ccm $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure (plus Wasser und einigen Tropfen Methylorange) beschickt. Dann wird die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und ein Luftstrom durchgesaugt (2—3 Blasen in der Sekunde), der an dem Quetschhahn der Luftzuleitung zu regulieren ist. Nach ca. 3 Stunden dürfte das Ammoniak quantitativ ausgetrieben sein. Nun titriert man die vorgelegte Schwefelsäure mit $^1/_5$-Normal-Natronlauge zurück und benutzt die so erhaltene Zahl zur Ammoniakberechnung.

Hierauf wird der Zylinder mit Alkohol bis zur Marke 270, mit Äther bis zur Marke 400 aufgefüllt, mit einem Gummistopfen verschlossen und nach Umschütteln bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Dann wird aus dem Gemisch oder einem aliquoten Teil desselben im Vakuum der Alkohol-Äther abgedampft (bei ca. 40—50°, jedenfalls nicht über 60°) und im Rückstand der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Berechnung und Werte: Siehe bei den vorhergehenden Bestimmungen.

Fehlerquellen: Hippursäure in grösseren Mengen kann Fehler bedingen. Hat man damit zu rechnen, so muss man den nach der Alkohol-Ätherabdampfung bleibenden Rückstand nach Mörner-Sjöqvist-Folin weiter behandeln (s. S. 45).

Genauigkeit: Die Methode gibt nach Spiro brauchbare Resultate.

Harnsäurebestimmung nach Ludwig[1])-Salkowski[2]).

Prinzip: Die Harnsäure wird aus einer verdünnten Lösung durch ammoniakalische Silberlösung bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen als harnsaure Silber-Magnesia ausgefällt. Das Doppelsalz wird durch Zusatz eines Sulfids unter Bildung von Schwefelsilber zerlegt. Die als Salz in Lösung gehende Harnsäure wird in der eingeengten Flüssigkeit durch Salzsäure abgeschieden und nach Kjeldahl bestimmt.

Lösungen:

1. Ammoniakalische Silberlösung: 26,0 Silbernitrat werden in überschüssigem Ammoniak gelöst und mit destilliertem Wasser zu ein Liter aufgefüllt.
2. Magnesiamischung: 100,0 kristallisiertes Magnesiumchlorid und 200,0 Ammoniumchlorid werden in ca. 500 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, bis die Lösung stark danach riecht. Dann wird zu 1 Liter aufgefüllt.
3. 1%ige, halbgesättigte Natriumsulfidlösung: Man stellt sich eine Lösung von 10,0 reinem Ätznatron zu 1 Liter Wasser her, sättigt 500 ccm davon mit Schwefelwasserstoff ($^1/_2$ stündiges Durchleiten) und vereinigt sie wieder mit der andern Hälfte. Die Lösung verliert allmählich ihren Schwefelgehalt, wird unwirksam und ist daher öfters zu erneuern.
4. Die zum Kjeldahlverfahren nötigen Lösungen etc.

Geräte: 2 Messkolben zu 100 ccm, 1 Messzylinder zu 150 ccm, 1 Saugtrichter mit Saugflasche, Wasserstrahlpumpe. Wasserbad, Bechergläser, Trichter, Porzellanschale. Kjeldahlapparat.

Ausführung: Man misst 100 ccm Urin in ein Becherglas von ca. 250 ccm Inhalt ab. In einem Messzylinder mischt man sodann je 10 ccm

---

1) Ludwig, Med. Jahrb. der k. k. Ges. der Ärzte zu Wien 1884, S. 597: zit. nach Hofmeisters Referat in Zeitschr. f. anal. Ch. 1885, Band **24**, S. 637.

2) Salkowski, Weitere Beiträge z. Kenntnis der Leukaemie, Virch. Archiv 1871, Band 52, S. 58. — Salkowski, Über die Bestimmung der Harnsäure, Pflüg. Archiv 1872, Band 5, S. 210.

der Silberlösung und der Magnesiamischung. Der dabei entstehende weisse Niederschlag von Chlorsilber wird durch Ammoniakzusatz gelöst. Sollte Ammoniak allein in Mengen von 10—30 ccm zur Lösung nicht genügen, so kann man noch 5—10 ccm 10% Chlorammoniumlösung zusetzen. Manchmal entsteht nach dem Ammoniakzusatz aus der klaren Lösung wieder ein flockiger Niederschlag (Magnesiumhydrat); dieser hat nichts zu besagen. — Nun wird die Mischung unter Umrühren in den Urin eingegossen und der sich bildende Niederschlag ca. 1 Stunde absitzen gelassen. Darnach filtriert man den Niederschlag ab (am besten saugt man ihn mit einem Büchnerschen Filtriertrichter und Wasserstrahlpumpe ab). Das Becherglas wird mehrfach mit schwach ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und dieses wieder aufs Filter gebracht. Nachdem der Niederschlag dann noch 2—3mal mit ammoniakalischem Wasser gewaschen ist, spritzt man ihn sorgfältig vom Filter ab und in das Becherglas zurück. Fester anhaftende Teile können vorsichtig mit einem Glasstab gelockert und dann abgespritzt werden. Doch hat man sich dabei vor Verletzung des Filters zu hüten.

Der Niederschlag samt dem zu seiner Abspritzung benötigten Wasser wird nun mit 20 ccm Natriumsulfidlösung versetzt und auf dem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Dann wird rasch durch ein Faltenfilter in eine Porzellanschale von ca. 300 ccm Inhalt abfiltriert und mehrere Male mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat muss farblos sein, andernfalls nochmals filtriert werden. Das Filtrat wird auf einem Wasserbad auf ca. 10 ccm eingeengt. Dann werden ca. 2 ccm konzentrierter Salzsäure (bis zur sauren Reaktion) zugesetzt und die Schale bedeckt zur Seite gestellt. Nach 12—24 Stunden ist die Harnsäure auskristallisiert und wird abfiltriert; das Filter wird mehrmals mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser (ca. 1%) nachgewaschen. Im ganzen sollen Filtrat + Waschwasser möglichst nicht mehr als 50—80 ccm betragen. — Das Filter wird zusammengefaltet und in einen Kjeldahlkolben gebracht, um nach Kjeldahl den im Niederschlag enthaltenen Stickstoff zu bestimmen. — Die Harnsäure kann auch in einem gewogenen Goochtiegel oder Allihnschen Röhrchen gesammelt werden. Nach sorgfältigem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther wird dann bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet und nach Erkalten im Exsikkator gewogen.

Berechnung: Die beim Kjeldahlverfahren ermittelte Stickstoffmenge mit 3 multipliziert ergibt den Harnsäurewert. — Da sich auch im schwefelsäurehaltigen Wasser noch etwas Harnsäure löst, sowie im salzsäurehaltigen Filtrat eine Spur Harnsäure in Lösung bleibt, so muss man hierfür eine Korrektur anbringen. Für je 10 ccm Filtrat + Waschwasser

hat man zu dem gefundenen Harnsäurewert (**nicht** Stickstoffwert) 0,48 mg hinzuzuaddieren.

Werte: Die Harnsäureausscheidung ist abhängig von der Menge der im Organismus zersetzten Purinkörper. Bei gemischter Kost beträgt die Harnsäureausscheidung des normalen Menschen 0,5—1,0 pro die. Bei purinfreier Kost wird dieser Wert (endogene Harnsäure) auf 0,3—0,5 sinken, während bei reichlicher Fleischnahrung Werte bis zu 2,0 pro die erreicht werden. — Starke Vermehrung der Harnsäureausscheidung findet sich bei der Leukämie (Leukocytenzerfall = Vermehrung der zersetzten Purinkörper) und bei Resorption von zellreichen Exsudaten. Ein zeitlich und quantitativ in bestimmter Weise wechselnder Verlauf der Harnsäureausscheidung ist charakteristisch für die Gicht.

Fehlerquellen: Wenn man den mit Natriumsulfid versetzten Niederschlag länger als vorgeschrieben erhitzt, so erhält man zu wenig Harnsäure. — Bei konzentrierten Harnen wird manchmal das Filtrat nach der Schwefelsilberfällung braun und trübe. Dann muss man nach Ludwig[1]) mit Salzsäure ansäuern und zur Trockne eindampfen. Der Rückstand wird mit ca. 20 ccm heissen Wassers unter Zusatz des zur Lösung der Harnsäure nötigen Alkalis aufgenommen und filtriert. Das Schwefelsilber bleibt auf dem Filter und wird nachgewaschen; das Filtrat wird wie oben weiterbehandelt. Am besten vermeidet man diesen Fehler von vornherein dadurch, dass man Urin von einem spezif. Gewicht über 1020 vor der Verwendung entsprechend verdünnt.

Genauigkeit: Bei den gewöhnlich im Urin vorhandenen Mengen hat man nach Ludwig mit Verlusten von ca. 2 % zu rechnen.

Bestimmung der Harnsäure und Purinbasen im Harn nach Krüger und Schmid[2]).

Prinzip: Harnsäure und Purinbasen werden gemeinsam als Kupferoxydulverbindungen ausgefällt und diese durch Natriumsulfid zerlegt. Aus der eingeengten Lösung wird die Harnsäure durch Salzsäure ausgefällt, aus dem Filtrat die Purinbasen als Kupferoxydul- oder Silberverbindungen ausgeschieden. Harnsäure- und Purinbasen-Stickstoff wird nach Kjeldahl bestimmt.

---

[1]) Ludwig, l. c.

[2]) Krüger und Schmid, Zur Bestimmung der Harnsäure und Purinbasen im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1905, Bd. 45, S. 1.

Methodik, veröffentlicht in Thierfelder-Hoppe-Seyler, Handbuch der chem. Analyse.

Lösungen:

1. Käufliche Natriumbisulfidlösung (Kahlbaum).
2. 10 % Kupfersulfatlösung.
3. 1 % Natriumsulfidlösung (Herstellung s. S. 48).
4. Aufschwemmung von Braunstein in Wasser: Eine heisse, 0,5 %ige Lösung von Kaliumpermanganat wird mit Alkohol bis zur Entfärbung versetzt.
5. 10 % Salzsäure.
6. 10 % Essigsäure.
7. Ammoniakalische Silberlösung
8. Magnesiamischung } (s. S. 48).
9. 6 % Dinatriumphosphatlösung.
10. Natriumacetat in Substanz.

Geräte: 1 Messzylinder 500 ccm, 2 Messzylinder à 100 ccm, 1 à 50 ccm, 1 à 25 ccm. 1 Jenenser Rundkolben 1000 ccm. Saugpumpe, Büchnerscher Saugtrichter. Porzellanschale ca. 300 ccm Inhalt. Aschefreie Filter. Schwedische Faltenfilter (Munktell Nr. 1 oder Schleicher-Schüll Nr. 589). Die zum Kjeldahlverfahren nötigen Apparate.

Ausführung: 400 ccm (event. enteiweisster) Harn (der 4. oder 5. Teil der 1600 oder 2000 ccm betragenden Tagesmenge) werden in einem Literrundkolben mit 24 g Natriumacetat und 40 ccm Natriumbisulfidlösung versetzt, zum Kochen erhitzt und nach Zusatz von 40—80 ccm Kupfersulfatlösung (je nachdem der Harn wenig oder viel Purinkörper enthält) mindestens 3 Minuten im Sieden erhalten. Der entstandene flockige Niederschlag wird sofort oder nach dem Abkühlen der Flüssigkeit durch ein Faltenfilter filtriert, mit heissem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft und schliesslich mit heissem Wasser in den Kolben, in dem die Fällung vorgenommen war, zurückgespritzt. Man fügt soviel Wasser hinzu, dass die Flüssigkeitsmenge etwa 200 ccm beträgt, erhitzt zum Sieden und zersetzt den Kupferoxydulniederschlag durch Hinzufügen von 30 ccm Natriumsulfidlösung. In den meisten Fällen wird diese Menge genügen, doch hat man sich jedesmal von der Vollständigkeit der Fällung zu überzeugen, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein mit einem Tropfen Bleiacetatlösung befeuchtetes Stück Filtrierpapier bringt. Braunfärbung zeigt Überschuss an Natriumsulfid an. Nach völliger Zersetzung säuert man mit Essigsäure an, erhält noch so lange im Sieden, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat, filtriert siedend heiss mit Hilfe der Saugvorrichtung und unter Benutzung einer Porzellanfilterplatte, wäscht mit heissem Wasser aus, fügt 10 ccm 10 % Salzsäure

hinzu und dampft das Filtrat in einer 300 ccm fassenden Porzellanschale, bis auf etwa 10 ccm ein. Während des Einengens und darauffolgenden zweistündigen Stehens scheidet sich die Harnsäure ab, während die Purinbasen in Lösung bleiben. Die weitere Bearbeitung der Abscheidung geschieht nach 1, die der Lösung nach 2.

1. Die abgeschiedene Harnsäure wird durch ein kleines Filter abfiltriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis Filtrat und Waschflüssigkeit zusammen 75 ccm betragen und samt dem Filter nach Kjeldahl behandelt.

2. Im Filtrat der Harnsäure können die Purinbasen sowohl durch Kupferfällung (nach a) als auch durch Silberfällung (nach b) bestimmt werden. Beide Verfahren geben übereinstimmende Werte.

a) Mit Hilfe der Kupferfällung. Die Flüssigkeit wird mit Natronlauge alkalisch, darauf mit Essigsäure schwach sauer gemacht, nach Erwärmen auf 70° oder einige Grade darüber mit $^1/_2$—1 ccm 10% Essigsäure und 10 ccm der Braunsteinaufschwemmung (zur Oxydation der geringen Mengen noch vorhandener Harnsäure) versetzt und 1 Minute geschüttelt. Man fügt jetzt 10 ccm der Natriumbisulfidlösung, welche gleichzeitig den überschüssigen Braunstein löst, und 5—10 ccm der 10% Kupfersulfatlösung zu, erhält die Flüssigkeit 3 Minuten im Sieden, filtriert den Niederschlag sofort durch ein Faltenfilter (am besten aus schwedischem Papier J. H. Munktell Nr. 1), wäscht mit heissem Wasser aus und bestimmt den Stickstoff nach Kjeldahl.

b) Mit Hilfe der Silberfällung. Zunächst ist das Verfahren dasselbe wie bei a. Die essigsaure Lösung, welche den überschüssigen Braunstein suspendiert enthält, wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, abgekühlt und mit 10 ccm der ammoniakalischen Silberlösung und Ammoniak bis zur Lösung des Chlorsilbers versetzt. Um das Absitzen zu begünstigen und die Filtration und das Auswaschen des voluminösen Silberniederschlags der Purinbasen zu erleichtern, erzeugt man gleichzeitig in der Flüssigkeit einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, indem man 10 ccm der Dinatriumphosphatlösung und 5 ccm der Magnesiamischung hinzufügt. Nach zweistündigem Stehen filtriert man den Niederschlag durch ein Faltenfilter ab, wäscht ihn mit destilliertem Wasser möglichst ammoniakfrei, spritzt ihn mit heissem Wasser in einen Rundkolben und vertreibt das Ammoniak durch Kochen unter Zusatz von Magnesia usta. Nunmehr erfolgt die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl.

Berechnung: Der Harnsäurestickstoff mit 3 multipliziert ergibt die Harnsäuremenge; zu dieser sind als Korrektur für die in 75 ccm Filtrat gelöste Harnsäure noch 3,5 mg zuzurechnen.

Der Basenstickstoff wird meist als solcher angegeben. Eine Umrechnung auf die einzelnen Basen ist nicht korrekt, da kein bestimmtes Verhältnis der Basen untereinander besteht.

Werte: Harnsäurewerte siehe S. 50. Die Purinbasenausscheidung beträgt bei gemischter Kost ca. 0,02—0,05 g pro Tag. Purinfreie Diät setzt die Werte herab, das Gegenteil ist bei kernreicher Nahrung zu erwarten.

Fehlerquellen: Bei exakter Einhaltung der Methode sind wesentliche Fehler nicht zu befürchten.

Genauigkeit: Die Methode ist für praktische Zwecke hinreichend genau.

Titrimetrische Harnsäurebestimmung nach Hopkins[1])-Folin-Shaffer[2]).

Prinzip: Die Harnsäure wird nach Hopkins als Ammoniumurat gefällt und dieses in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert (selbstverständlich kann die Harnsäure auch gewogen werden).

Da in den meisten Urinen eine Substanz sich findet, die, wie Harnsäure durch Ammonsalze gefällt wird und auch auf Permanganat einwirkt, so wird der Urin zuerst in saurer Lösung mittels eines Ammonsalzes von diesem Körper befreit (der Uranzusatz soll nur einen gut filtrierenden Niederschlag erzeugen [Uranphosphat]). Nachher wird alkalisiert und damit die Harnsäure selbst als Ammonsalz ausgefällt.

Lösungen:

1. Ammonsulfat-Uranlösung:
   500,0 g Ammonsulfat,
   5,0 g Uranacetat und
   60 ccm 10% Essigsäure
   werden durch Zusatz von 650 ccm Wasser gelöst. Das Gesamtvolum der Lösung ist ungefähr ein Liter.
2. Konzentrierter Ammoniak (ca. 0,875 sp. G.).
3. 10% Ammonsulfatlösung.
4. 1/20 Normal-Kaliumpermanganatlösung, enthaltend 1,5815 g im Liter.

---

[1]) Hopkins. On the volumetric determination of uric acid in urine. Guy's Hospital Reports 1892, S. 299. Referiert von Salkowski in Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892. Bd. 30, S. 931.

[2]) Folin und Shaffer. Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1901. Bd. 32, S. 552.

Herstellung: Man löst 1,6 g reinstes Permanganat in einem Glasstöpsel-Messkolben von 1 Liter Inhalt zu ca. 950 ccm und lässt die Flasche verschlossen 8—14 Tage stehen. (Die angebliche schlechte Haltbarkeit der Chamaeleonlösungen ist nur bedingt durch zu frühe Einstellung, indem zufällig mit in die Lösung gekommene organische Substanzen allmählich zersetzend auf das Permanganat einwirken. Lässt man diese Prozesse vor der Einstellung zu Ende kommen, so behält die Chamaeleonlösung, wofern sie sorgfältig aufbewahrt wird, wochen-, monatelang ihren Titer).

Einstellung der $^1/_{20}$ Permanganatlösung, am besten nach Sörensen, gegen oxalsaures Natron. Man bezieht dieses (pro analysi) von Kahlbaum oder Merck, trocknet das Pulver mehrere Stunden lang bei 70—80° und lässt im Exsikkator erkalten (in einem Glas mit gut eingeschlossenem Stöpsel aufbewahren!). Nun wägt man in Bechergläser mehrere, ungefähr gleiche Portionen (ca. 0,1) genau ab, löst in Wasser von 70° und titriert nach Ansäuern mit Schwefelsäure bis zur ersten bleibenden schwachen Rotfärbung. Ausrechnung der Titration auf Grund des gewonnenen Mittelwerts:

Der Äquivalenzwert des Kaliumpermanganats ist 5, der der Oxalsäure 2.

1,5815 g Permanganat, d. h. der Gehalt einer richtigen $^1/_{20}$ Permanganatlösung oxydiert 3,3525 g oxalsaures Natron. Daraus lässt sich die Menge Permanganat berechnen, die in den zur Oxydation des oxalsauren Natrons verbrauchten ccm Permanganatlösung enthalten ist. Damit ist die momentane Konzentration der Chamaeleonlösung gegeben und man kann im entsprechenden Verhältnis verdünnen.

Die Einstellung kann man natürlich auch vornehmen gegen eine $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ Normaloxalsäurelösung.

Die eingestellte Lösung ist in gut schliessender Flasche vor Licht und besonders Staub geschützt aufzubewahren. Ein Filtrieren ist bei Kaliumpermanganat nicht erlaubt wegen der damit verbundenen Verunreinigung. — Sobald die Lösung einen braunen Niederschlag (Braunstein) absetzt, ist sie unbrauchbar. — Der Titer ist von Zeit zu Zeit in der angegebenen Weise mit oxalsaurem Natron zu kontrollieren.

Geräte (für die Bestimmung selbst): 1 Messzylinder zu 100 ccm und zu 20 ccm. 1 Messkolben 300 ccm. Pipette zu 100 und zu 25 ccm. Dichte Filter (Schleicher u. Schüll Nr. 597) 10—12 cm Durchmesser. 1 Glashahnbürette (oder Gay-Lussacsche Ausgussbürette) für die Permanganatlösung.

Ausführung: 75 ccm der Ammonsulfatlösung werden in einem Erlenmeyerkolben (500 ccm Inhalt) mit 300 ccm Urin gemischt. Nach

Umschütteln lässt man 5—10 Minuten stehen und filtriert die über dem abgesetzten Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Faltenfilter ab. Vom Filtrat werden in 2 Bechergläser je 125 ccm abgemessen und, mit 5 ccm starken Ammoniaks versetzt und vermischt, bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Bis dahin hat sich der Niederschlag von harnsaurem Ammon zu Boden gesetzt. Man bringt zuerst die überstehende Flüssigkeit, dann erst zum Schluss den Niederschlag mit Hilfe 10%iger Ammonsulfatlösung auf das Filter (Schleicher u. Schüll Nr. 597); mit derselben Lösung wird der Niederschlag auf dem Filter mehrmals gewaschen und dann in ein Becherglas gespült. Zu diesem Zweck nimmt man das Filter aus dem Trichter, öffnet es und breitet es auf der Hohlhand aus, worauf man mit der Spritzflasche den Niederschlag quantitativ abspritzen kann. Das harnsaure Ammonium soll für die Titration in ca. 100 ccm Wasser (inklusive des zum Überspülen benutzten) aufgeschwemmt sein; es muss also eventuell eine entsprechende Menge Wasser noch zugesetzt werden. Hierauf fügt man langsam (wegen der Erhitzung) 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und titriert mit $^1/_{20}$ Kaliumpermanganatlösung bis zur ersten bleibenden Rosafärbung. Sobald die beim Einfliessen der Lösung auftretende Rotfärbung längere Zeit zum Verschwinden braucht, hat man mit Zusatz einzelner Tropfen weiter zu titrieren.

Berechnung: Man nimmt das Mittel zwischen den beiden Bestimmungen. Jeder ccm $^1/_{20}$ Kaliumpermanganatlösung, der bis zur Endreaktion verbraucht wurde, entspricht 0,00375 g Harnsäure.

Da das Ammonurat nicht völlig unlöslich ist, so hat man eine Korrektur von 3 mg pro 100 ccm verwendeten Urins anzufügen. Bei den vorgeschriebenen 300 ccm Urin hätte man also der in dieser Menge gefundenen Harnsäure $3 \times 3 = 9$ mg zuzuzählen.

Werte: siehe vorhergehende Bestimmung.

Kritik: Die Methode gibt genaue Werte und ist rascher auszuführen als die von Ludwig-Salkowski.

Purinbasen-Bestimmung nach Camerer[1])-Arnstein[2]).

Prinzip: Nach Ausfällung der Phosphate mit Magnesiamischung werden Harnsäure plus Purinbasen als Silberverbindungen gefällt, im

[1]) Camerer, Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin. Zeitschr. f. Biologie 1890, Bd. 8 (Neue Folge) S. 84.

— Dieselbe Zeitschr. 1891, Bd. 10, S. 72; Gesamtstickstoff, Harnstoff, Harnsäure und Xanthinkörper im menschlichen Urin.

[2]) Arnstein, Über die Bestimmung der Xanthinbasen im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1897, Bd. 23, S. 417.

Niederschlag der Stickstoff bestimmt. Von dem gefundenen Wert wird der auf andere Weise ermittelte Harnsäurestickstoff abgezogen. Rest = Basenstickstoff.

Lösungen:

1. Magnesiamischung
2. Ammoniakalische Silberlösung } Herstellung s. S. 48.
3. 20% Ammoniak.
4. Die zur Kjeldahlbestimmung nötigen Lösungen.

Geräte: Messzylinder 500 ccm, 10 ccm. Saugtrichter und Wasserstrahlpumpe. Die zum Kjeldahlverfahren nötigen Apparate.

Ausführung: In einem Messzylinder werden 240 ccm Harn mit 30 ccm Magnesiamischung versetzt und mit 20% Ammoniak zu 300 aufgefüllt. Nach kurzem Umschütteln wird sofort durch ein Faltenfilter abfiltriert und vom Filtrat je 125 ccm (= 100 ccm Harn) in 2 Bechergläser abgemessen. Jede dieser Proben wird nun mit 10 ccm ammoniakalischer Silberlösung versetzt und der Niederschlag nach Umrühren auf einem Büchnerschen Filtriertrichter durch aschefreies Filter abgesaugt. Das Filtrat muss völlig klar sein und wird eventuell zu diesem Zweck mehrfach aufs Filter zurückgebracht. Das Filtrieren geht dadurch etwas langsam von statten. Das Becherglas wird sorgfältig mit schwach ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird sodann von allem Ammoniak gereinigt durch mehrmaliges Waschen mit destilliertem Wasser. Dieses Auswaschen geht rascher, wenn man den Niederschlag vor dem Aufgiessen des Wassers soweit trocken saugt, dass er rissig zu werden beginnt. Die Reaktion des Filtrats hat man mit rotem Lakmuspapier zu prüfen. Zu diesem Zwecke muss aber der Trichter an seinem unteren Ende sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült werden, bevor man mit einem abfallenden Tropfen die Reaktion vornimmt. — Der Niederschlag ist nur vor allzu hellem Licht zu bewahren. Verdunkelung, wie sie noch Camerer angibt, ist unnötig. — Im Niederschlag samt Filter wird der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Berechnung: Von dem ermittelten Stickstoff wird der gesondert bestimmte Harnsäurestickstoff abgezogen. Der Rest ist der gesuchte Basenstickstoff.

Werte: siehe vorhergehende Bestimmung.

Fehlerquellen: Der Urin darf nicht über ca. 0,1% Eiweiss enthalten, da sonst die Methode zu hohe Werte liefert. In allen Fällen von höherem Eiweissgehalt muss vorher enteiweisst werden. — Selbstverständlich darf der Urin kein Uratsediment enthalten. Ist dies doch vorhanden,

so wird es abfiltriert, in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und gesondert analysiert.

Genauigkeit: Man hat bei der Methode mit einem durchschnittlichen Fehler von 2% zu rechnen.

Bestimmung des Aminosäurenstickstoffs nach Krüger-Schmid[1].

Prinzip: Die Nichtfällbarkeit der Aminosäuren durch Phosphorwolframsäure erlaubt, sie von den meisten normalen N-haltigen Harnbestandteilen zu trennen. Ihre Eigenschaft, durch langedauerndes Erhitzen mit Säuren nicht in Ammoniak zerlegt zu werden, benutzt man zur Trennung vom Harnstoff und anderen N-haltigen Substanzen des Phosphorwolframsäurefiltrats.

Lösungen:

1. Phosphorwolframsäure (Kahlbaum) 10%ige Lösung.
2. 10%ige Salzsäure: 10 ccm offizineller reiner Salzsäure (D = 1,124) werden mit destilliertem Wasser zu 250 ccm aufgefüllt.
3. Die zum Kjeldahlverfahren nötigen Lösungen.

Geräte: Ein Schiessofen und Schiessrohr. Die für die Kjeldahlbestimmung notwendigen Apparate.

Ausführung: Zuerst wird in einem Vorversuch die zur Fällung nötige Menge Phosphorwolframsäure bestimmt. Zu diesem Zwecke versetzt man nacheinander je 10 ccm des zu untersuchenden Urins mit steigenden Mengen der Phosphorwolframsäurelösung. Nach 2 Minuten filtriert man bis zu klarer Lösung. Zu je 1 ccm des Filtrats wird 1 ccm Phosphorwolframsäure zugesetzt. Tritt innerhalb 2 Minuten keine Trübung ein, so ist die Fällung genügend. Die niederste Zusatzmenge Phosphorwolframsäure, die eben noch ein solches, auf weiteren Zusatz klar bleibendes Filtrat ergibt, wird der Berechnung zu Grunde gelegt.

30 ccm Urin werden in einem Becherglas (von ca. 250—300 g Inhalt) mit 3 ccm 10% Salzsäure und dem aus dem Vorversuch errechneten Quantum Phosphorwolframsäurelösung versetzt. Nach 2 Minuten wird durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss abfiltriert; eventuell wird solange aufs Filter zurückgebracht, bis das Filtrat völlig klar ist.

Mit dem Filtrat werden folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. In einem Quantum, das ungefähr 5 ccm ursprünglichen Urins entspricht, wird der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl bestimmt: = Stickstoff von Harnstoff und Aminosäuren.

---

[1] Krüger und Schmid, Die Bestimmung des Aminosäurenstickstoffs im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1900, Bd. 31, S. 556.

2. Eine weitere Portion, an Menge gleich der vorigen, wird in ein Schiessrohr übergespült und mit dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dann wird die Röhre zugeschmolzen und 3—4 Stunden, von Erreichung der Höchsttemperatur an gerechnet, im Schiessofen auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre und füllt ihren Inhalt in einen Kjeldahldestillationskolben. Zuerst wird mit Wasser nachgespült, dann mit etwas Natronlauge, um den an den Wandungen haftenden Niederschlag von phosphorwolframsaurem Ammon zu lösen, und zuletzt nochmals mit Wasser nachgewaschen. Beim nunmehrigen Neutralisieren der Schwefelsäure ist ein grosser Überschuss an Lauge zu vermeiden; für je 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure genügen 20—22 ccm 33%iger Natronlauge. Nach Zusatz von etwas Talkum (zur Verhinderung des Stossens) wird an den Kjeldahlapparat angeschlossen, dessen Vorlage mit einem abgemessenen Volum $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure (25 ccm genügen meist) beschickt ist. Die Destillation wird abgebrochen, wenn das abtropfende Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. — Ergebnis: Harnstoffstickstoff.

3. Ausserdem wird aus 5 ccm des ursprünglichen Harns der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Berechnung: Zieht man den in Bestimmung 2 gewonnenen Wert des Harnstoffstickstoffs von dem in 1 erhaltenen Gesamtstickstoff des Filtrats ab, so findet man die Menge des Aminosäurenstickstoffs. Diese kann in Gramm oder besser in % des Gesamtstickstoffs angegeben werden.

Werte: Vom normalen erwachsenen Menschen werden 3—6% des Gesamtstickstoffs in Form von Aminosäuren ausgeschieden. Die absoluten Werte schwanken stark je nach der Aufnahme stickstoffhaltigen Materials. — Eine Vermehrung der Aminosäuren bei Krankheiten (Typhus, Leberkrankheiten, Diabetes) haben v. Jaksch u. a. beschrieben.

Fehlerquellen: Temperaturschwankungen des Schiessofens zwischen 155 und 190°, sowie Ausdehnung der Erhitzung auf 10 Stunden stören die Resultate nicht. — Je nach der Qualität der Phosphorwolframsäure resp. der Güte des Filters wird das Ammoniak ganz oder teilweise ins Filtrat übergehen. An dem Werte der Aminosäuren ändert dies nicht, da sich ja bei beiden Bestimmungen der Ammoniakstickstoff zum Harnstoffstickstoff hinzuaddiert. Will man auch für diesen genaue Werte, so empfiehlt sich die Verwendung von Kahlbaumscher Phosphorwolframsäure, sowie eines doppelten Filters von echtem schwedischem Papier (oder Schleicher und Schüll Nr. 589).

Genauigkeit: Parallelbestimmungen stimmen gut überein. Über die absolute Genauigkeit der Bestimmung im Urin ist nichts sicheres zu sagen.

Aminosäurenbestimmung durch Formoltitration von Henriques[1])-Frey-Gigon[2]).

Prinzip: Die schwach sauren Aminosäuren werden durch Formolzusatz in ihre stark sauren Methylenverbindungen übergeführt und können als solche acidimetrisch titriert werden. Das störende Ammoniak des Harns wird vorher entfernt und gleichzeitig bestimmt.

Lösungen:

1. Konzentrierte Barythydratlösung.
2. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure, enthaltend 4,904 g H_2SO_4 im Liter. Herstellung: 5,2 g Acidum sulfuricum purissimum concentratum (sp. G. 1,84) werden zu 1 Liter mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die genaue Einstellung erfolgt gegen $^1/_{10}$ Normallauge oder gegen reine wasserfreie (geglühte) Soda. In letzterem Fall entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure 5,305 mg Soda.
3. $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, enthaltend 4,006 Natriumhydrat im Liter. Herstellung: 4,2 g Natrium causticum purissimum werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter aufgelöst und nun gegen reine wasserfreie Oxalsäure eingestellt. 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge entspricht 4,501 mg Oxalsäure.

   Es genügt selbstverständlich nur eine der beiden $^1/_{10}$ Normallösungen für sich einzustellen; die andre kann dann nach der in dieser Weise geprüften Lösung korrigiert werden.
4. Alkoholische Rosolsäurelösung 1 : 1000.
5. $^1/_5$ Normal-Salzsäure, enthaltend 7,292 HCl im Liter. Herstellung: 30 g reiner 25 % Salzsäure werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. Man stellt ein gegen entsprechende Normallauge oder gegen wasserfreie Soda. Von dieser entsprechen 10,61 mg 1 ccm $^1/_5$ Normal-Salzsäure.
6. $^1/_5$ Normal-Natronlauge, enthaltend 8,012 g Ätznatron im Liter. Herstellung: siehe S. 34.
7. 40 % Formollösung: Die käufliche wässrige Lösung des Formaldehyd ist 40 %ig.
8. Alkoholische Phenolphthaleinlösung 1 : 100.
9. Wässrige Methylorangelösung 1 : 1000.

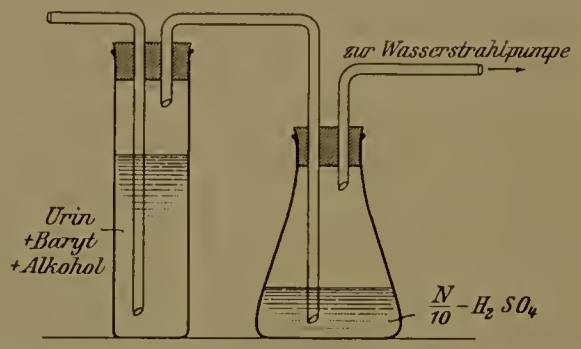
---

[1]) Henriques, Über quantitative Bestimmung der Aminosäuren im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1909, Bd. 60, S. 1.

[2]) Frey und Gigon, Über quantitative Bestimmung des Aminosäuren-Stickstoffs im Harn mittels Formoltitrierung. Biochem. Zeitschrift 1909, Bd. 22, S. 309.

Geräte: Wasserstrahlpumpe. Eine Apparatzusammenstellung wie Abb. 9. Ein Messkolben 250 ccm. 4 Büretten à 50 ccm. Eine Pipette zu 100 ccm. Ein Messzylinder zu 10 ccm.

Abb. 9.



Vorrichtung zu Aminosäurenbestimmung nach Henriques-Frey-Gigon.

Ausführung: 50 ccm Harn werden in dem hohen Standzylinder des abgebildeten Apparats mit 20 ccm gesättigter Barytlösung und 15 ccm Alkohol versetzt. Die Vorlage des Apparats wird mit 25 ccm $^1/_{10}$ Normal-schwefelsäure (plus destilliertem Wasser und einigen Tropfen Methylorange) beschickt. Dann werden die Verbindungen der einzelnen Teile unter sich und der Vorlage mit der Wasserstrahlpumpe hergestellt und 2—3 Stunden lang ein schwacher Luftstrom durchgesaugt. Auf diese Weise wird das Ammoniak quantitativ entfernt und in der Schwefelsäure aufgefangen. Nach Verlauf der angegebenen Zeit — bei längerer Dauer tritt Schäumen auf — titriert man die $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Natronlauge zurück. Jeder ccm der Differenz entspricht 1,703 mg Ammoniak. — Die im Zylinder befindliche Lösung wird quantitativ in einen Messkolben von 250 ccm übergespült und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Man schüttelt kräftig durch und lässt den Niederschlag absitzen; dann wird filtriert. Vom klaren Filtrat werden je 100 ccm in 2 Bechergläser (ca. 250 ccm Inhalt) abgemessen. Die eine Probe wird mit einigen Tropfen Rosolsäure versetzt und mit $^1/_5$ N-Salzsäure genau neutralisiert. — Der Umschlag ist deutlicher, wenn man erst etwas übertitriert und dann mit $^1/_5$ Normallauge zurücktitriert bis zur ersten Rotfärbung. — Die zur Neutralisation als nötig ermittelte Menge $^1/_5$ Normalsalzsäure wird nun dem 2. Filtrat zugemessen und dann 10 ccm 40%ige Formollösung zugegeben (diese muss jedesmal vorher mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator genau neutralisiert sein). Nach Zusatz der Formollösung tritt in dem Gemisch saure Reaktion auf. Die Acidität wird mit $^1/_5$ Normalnatron-lauge und Phenolphthalein als Indikator titriert bis zur rotvioletten Farbe.

Berechnung: Jeder ccm bis dahin verbrauchter $^1/_5$ Normalnatronlauge entspricht 2,8 mg Stickstoff.

Werte: siehe vorhergehende Bestimmung.

Kritik und Methode: Nach den Belèganalysen ist die Genauigkeit hinreichend.

Eiweissbestimmung, gewichtsanalytisch mit Essigsäurefällung. (Verfahren zur Enteiweissung.)

Prinzip: Das Eiweiss des Harns wird in Siedehitze unter Essigsäurezusatz ausgefällt, auf dem Filter getrocknet und gewogen. Von dem Gesamtgewicht bringt man das Gewicht der Asche (niedergerissene Harnsalze) in Abzug.

Lösungen: 30% Essigsäure.

Geräte: 1 Bürette für 10 ccm. Die zur Gewichtsanalyse nötigen Apparate.

Ausführung: Der Urin soll für diese Bestimmung nicht mehr als 2—3 pro mille Albumin enthalten. Stärkere eiweisshaltige Urine müssen daher vor der Verarbeitung entsprechend verdünnt werden. Einen ungefähren Anhaltspunkt gibt die Eiweisskochprobe oder das Esbachsche Albuminimeter.

Für das Resultat ist die Menge der zugesetzten Essigsäure wesentlich. Zu geringe Essigsäurekonzentration führt zur unvollkommenen Koagulation, grössere Essigsäuerungen lösen koaguliertes Eiweiss wieder auf. Daher ist dem Ansäuren die grösste Aufmerksamkeit zu widmen.

Der Urin wird, falls er alkalisch oder neutral reagiert, mit Essigsäure bis zur eben schwach sauren Reaktion versetzt.

Nun wird in einigen Vorversuchen die Menge der zur quantitativen Fällung nötigen Essigsäure bestimmt: 10 ccm des Urins werden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben im kochenden Wasserbad erhitzt und nun aus der Bürette tropfenweise Essigsäure zugesetzt, bis ein flockiger Niederschlag entsteht. Dann wird nochmals aufgekocht und noch heiss abfiltriert. Das Filtrat wird mit Ferrocyankalium auf Eiweiss geprüft. Findet sich eine deutliche Trübung, so muss der Versuch mit weiteren 10 ccm Urin wiederholt werden unter Zusatz von etwas mehr Essigsäure bis im Filtrat die Ferrocyankaliumprobe kein Eiweiss mehr anzeigt. — Nach einigen Versuchen wird man die zur quantitativen Ausfällung des Eiweisses nötige Menge treffen. — Ein Überschuss an Essigsäure ist, wie schon erwähnt, wegen der Wiederauflösung von koaguliertem Eiweiss zu vermeiden.

Auf Grund des Vorversuchs berechnet man die für das zu untersuchende Harnquantum nötige Essigsäuremenge. 100 ccm Harn werden wohl meist genügen.

Der Urin wird in einem Erlenmeyer-Kolben zum Kochen erhitzt, unter Umrühren die errechnete Essigsäuremenge zugegeben, nochmals aufgekocht und nun durch ein vorher bei 110° getrocknetes und gewogenes aschefreies Filter rasch abfiltriert. Nach gründlichem Nachspülen und Auswaschen mit heissem destilliertem Wasser und Alkohol wird mit Äther getrocknet. Dann kommt das Filter im Wägegläschen (oder zwischen Uhrschalen) in den Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

Nach Feststellung des Gewichts verascht man Niederschlag samt Filter vorsichtig im Platintiegel und bringt das Aschegewicht vom Gewicht des trockenen Eiweisskoagulums in Abzug.

Oder man bestimmt im Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Wasser den Stickstoff nach Kjeldahl. Multiplikation des erhaltenen Wertes mit 6,25 ergibt die entsprechende Eiweissmenge.

Werte: Je nach der Art der Nierenveränderung, die der Albuminurie zu Grunde liegt, sind die ausgeschiedenen Eiweissmengen sehr verschieden. Bestimmte Werte lassen sich nicht angeben.

Fehlerquellen: Bei genügender Exaktheit der Vorprobe wird das Filtrat des zur eigentlichen Analyse verwendeten Harns kein Eiweiss mehr enthalten.

Genauigkeit: Die Methode ist unter der genannten Voraussetzung auf ca. 1% genau.

Anmerkung: Will man die Methode zur Enteiweissung von Urin benutzen, so verfährt man bis zum Filtrieren einschliesslich wie oben. Dann wird mit möglichst wenig heissem Wasser chlorfrei gewaschen und Filtrat und Waschwasser auf eine bestimmte Menge aufgefüllt.

Getrennte Albumin- und Globulin-Bestimmung nach Hofmeister und Pohl[1].

Prinzip: Aus neutralem Harn wird durch Ammonsulfat in bestimmter Konzentration das Globulin ausgefällt und gewogen; von der gefundenen Globulinmenge hat man ihr Aschengewicht (= mitgerissene Salze) zu subtrahieren. Durch Abziehen des Globulins von der Gesamteiweissmenge erhält man das Albumin.

---

[1] Pohl, Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Globulins im Harn. Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 1886, Bd. 20. S. 426.

Lösungen:

1. Gesättigte (mit Ammoniak) neutralisierte Ammonsulfatlösung.
2. Halbgesättigte Ammonsulfatlösung, herzustellen aus gleichen Teilen von Lösung 1 und Wasser.

Geräte: Trockenschrank, sowie die zur Gewichtsanalyse nötigen Apparate.

Ausführung: Je nach dem Eiweissgehalt werden 50—100 ccm Urin zur Bestimmung verwandt. Zuerst wird der Urin mit Ammoniak neutralisiert und dann in einem Becherglas mit dem gleichen Volum einer neutralen gesättigten Ammoniumsulfatlösung versetzt. Nach Umrühren lässt man ca. 1 Stunde stehen und filtriert dann durch ein gewogenes aschefreies Filter ab (dichtes Papier!). Mit halbgesättigter Ammonsulfatlösung wird so lange nachgewaschen, bis im Filtrat mit Essigsäure-Ferrocyankalium kein Eiweiss mehr nachzuweisen ist. Nun wird der Niederschlag auf dem Filter (samt Trichter) in den Trockenschrank gebracht und 2 Stunden lang einer Temperatur von ca. 110° ausgesetzt. Das auf diese Weise koagulierte Globulin wird mit siedendem Wasser, mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 110° getrocknet, gewogen, dann verascht und nochmals gewogen. — In einer weiteren Harnportion wird das Gesamteiweiss bestimmt.

Berechnung: Man zieht das Aschengewicht von dem des getrockneten Globulins ab und erhält so den wahren Globulinwert. Gesamteiweiss weniger Globulin = Albumin.

Werte: Im Eiweissharn findet sich fast stets neben Albumin auch Globulin. Meist enthält der nephritische Urin mehr Albumin als Globulin. Ein für bestimmte Krankheiten charakteristisches Verhältnis von Albumin und Globulin (= sogen. Eiweissquotient) existiert nicht. Bei Nierenamyloid ist eine Vermehrung des Globulins zu beobachten.

Fehlerquellen: Ein zu langes Stehenlassen der Ammonsulfatfällung ist zu vermeiden, da dann ausfallendes harnsaures Ammon stören könnte.

Genauigkeit: Da durch Ammonsulfat auch Albumosen gefällt werden, so ist das Endergebnis nicht genau. Exakte Resultate erhält man, wenn man zuerst das Eiweiss aus dem Urin ausfällt, es dann in einer Neutralsalzlösung löst und an dieser Eiweisslösung die obige Methode ausführt.

Polarimetrische Zuckerbestimmung.

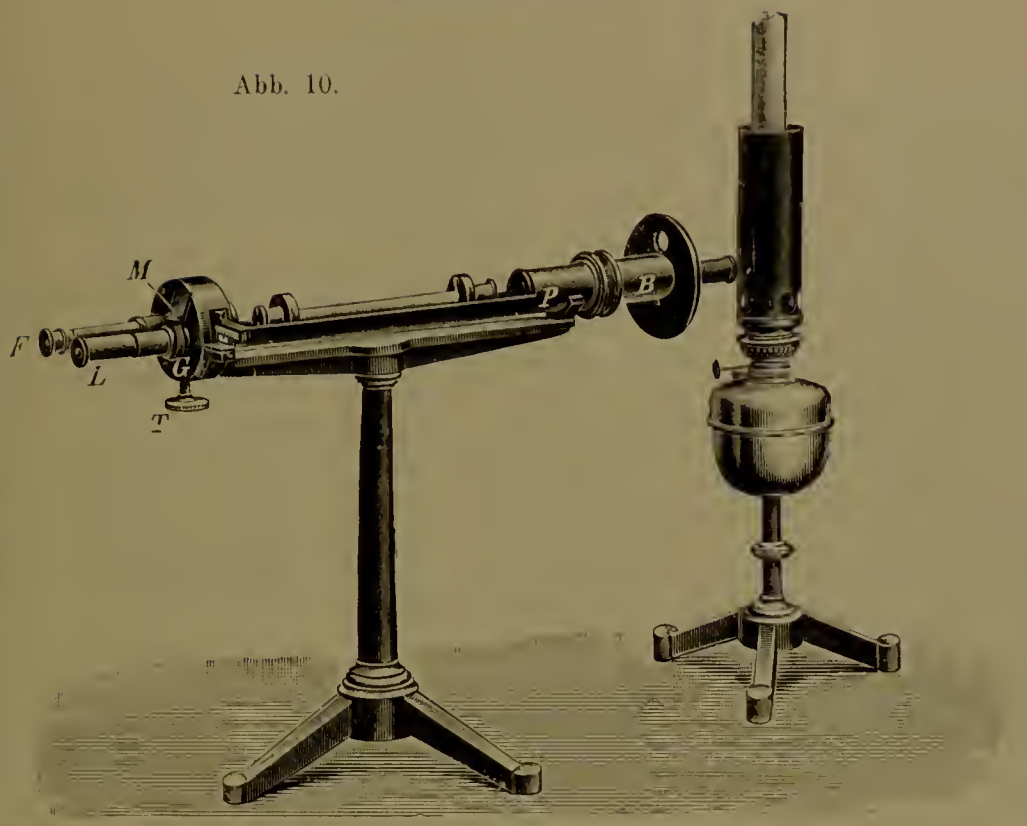
Prinzip: Das optische Drehungsvermögen des zuckerhaltigen Harns wird mittels des Polarisationsapparats bestimmt und aus dem Verhältnis des ermittelten Wertes zur spezifischen Drehungskonstante der Prozentgehalt berechnet (resp. bei einzelnen Apparaten direkt als solcher abgelesen).

Chemikalien: Bleiacetat in Substanz.

Apparate: Es werden heutzutage wohl fast ausschliesslich die Halbschattenapparate verwandt, wie sie von verschiedenen Firmen und in verschiedenen Konstruktionen in den Handel kommen (Lippich's Polarimeter, Mitscherlich's Halbschattenapparat, Polaristrobometer von Wild, Keilkompensationsapparat von Schmidt und Haensch). Abb. 10 u. 11.

Optisches Prinzip des Polarisationsapparates: Die Schwingungen eines gewöhnlichen Lichtstrahls erfolgen gleichzeitig in allen Ebenen, die durch die Achse des Strahls gelegt werden können und zwar senkrecht zu dieser Achse. Lässt man einen solchen Strahl durch ein Kalkspathprisma fallen, so wird er in zwei Strahlen zerlegt, deren jeder nur mehr in einer durch die Achse gelegten Ebene schwingt, d. h. polarisiert ist. Die Ebenen der beiden Strahlen (»ordentlicher und ausserordentlicher Strahl«) stehen auf einander senkrecht. Der ordentliche Strahl lässt sich durch Verwendung eines Nicolschen Prismas eliminieren. — Ein Nicolsches Prisma erhält man, indem man ein Kalkspathdoppelprisma in bestimmter Weise durchsägt und die polierten Schnittflächen mit Kanadabalsam wieder zusammenkittet. In einem solchen Prisma wird der ordentliche Strahl durch Totalreflexion an der Trennungsschicht beseitigt; es bleibt also nur der ausserordentliche Strahl und damit ein in einer Ebene geradlinig polarisierter Lichtstrahl übrig. Gewisse Substanzen (feste Körper und Lösungen) haben die Eigenschaft, die Schwingungsebene dieses polarisierten Strahls zu ändern, zu drehen: sie sind optisch aktiv. Um den Grad dieser Drehung zu bestimmen, bedient man sich der Polarisationsapparate. — Ein solcher Polarisationsapparat bedarf mindestens zweier Nicols. Das eine dient zu der erwähnten Polarisation des Lichts = Polarisator-Nicol, das andere zur Bestimmung der Schwingungsrichtung des erzeugten Polarisationsstrahls = Analysator-Nicol. Liegen die Schwingungsrichtungen der beiden Nicols in derselben Ebene, so wird der vom Polarisator-Nicol ausgehende Strahl auch das Analysator-Nicol ungehindert passieren, das Gesichtsfeld des letzteren also hell erscheinen. Dreht man das Analysator-Nicol um den Strahl als Achse, so wird die Intensität des durchfallenden Lichts immer geringer werden, bis (bei einem Drehungswinkel von 90° gegenüber der Ausgangsstellung) die Schwingungsebenen

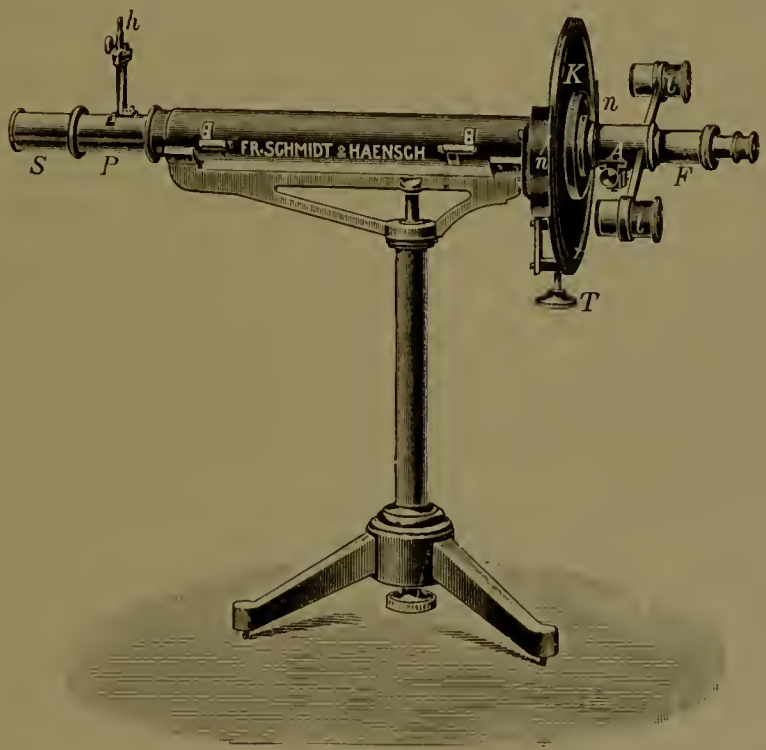
Abb. 10.



Polarimeter mit Keilkompensation.

F = Fernrohr; T = Trieb; L = Lupe; M = Spiegel; P = Polarisator; G = Gehäuse.

Abb. 11.



Polarisationsapparat nach Lippich.

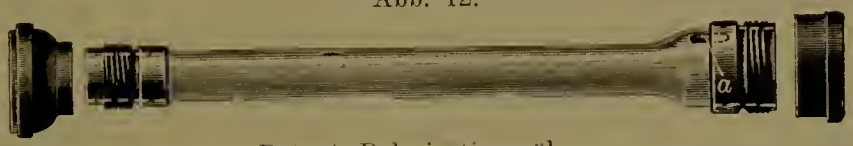
S = Strahlenfilter; P = Polarisator; h = Hebel für Polarisator-Nicol; A = Analysator-Nicol; F = Fernrohr; K = Teilkreis; T = Trieb; n n = Nonius; l l = Lupen.

der beiden Nicols senkrecht aufeinander stehen: nun ist das Gesichtsfeld vollkommen dunkel. Bei 180° haben wir wieder maximale Helligkeit, während bei 270° der Strahl das zweite Nicol nicht passiert. — Schalten wir zwischen die beiden Nicols eine optisch aktive Substanz, z. B. eine Lösung von Traubenzucker ein, so werden wir die maximale Helligkeit nicht mehr bei 0° und 180°, die grösste Dunkelheit nicht bei 90° und 270° unsrer Skala finden, sondern diese Punkte sind nach rechts (bei gewissen Substanzen auch nach links) verschoben. Da es nun schwer fällt, in dieser Weise die maximale Helligkeit oder Dunkelheit festzustellen — müsste man doch zu diesem Zwecke zwei zeitlich nach einander gewonnene Eindrücke vergleichen —, so hat man das Gesichtsfeld in zwei Hälften geteilt, die bei der Ablesung auf gleiche Helligkeit eingestellt werden müssen: Halbschattenapparate. Man erreicht dies dadurch, dass man die eine Hälfte des Polarisator-Nicols mit einer kleinen, doppeltbrechenden Krystallplatte oder einem 3. Nicolschen Prisma verdeckt und zwar so, dass die Schwingungsrichtung dieser Hälfte dadurch um einen bestimmten kleinen Winkel gegenüber der des unbedeckten Prismas verschoben wird. Denken wir uns einmal dieses Prisma oder die Krystallplatte in unsern seitherigen Apparat eingesetzt, so werden wir bei 0° zwei ungleich helle Gesichtshälften sehen. Drehen wir unsern Analysator, so wird das eine Gesichtsfeld heller, das andere dunkler. Für jedes der beiden können wir einen Punkt der maximalen Dunkelheit bestimmen. Zwischen diesen maximalen Verdunkelungspunkten liegt in der Mitte eine Stellung des Analysators, bei der beide Gesichtsfelder gleich hell resp. gleich stark verdunkelt erscheinen = Halbschattenstellung. Auf diese muss der Nullpunkt unserer Skala eingestellt werden. Zur genauen Beobachtung besitzt der Polarisationsapparat hinter dem Analysator-Nicol noch ein kleines Galileisches Fernrohr. — Neuerdings wird an Stelle des drehbaren Analysator-Nicols häufig ein Quarzkeil benutzt, der vor dem Analysator verschieblich angeordnet ist: Keilkompensationsapparate. Diese Modelle gestatten die Verwendung von Petroleum- oder Gaslicht zur Beleuchtung, während die anderen Apparate nur mit Natriumlicht benutzt werden sollen. Ausserdem sind sie meist für die Ablesung in Zuckerprozenten eingerichtet, wogegen bei den anderen Apparaten die Ablesung in Winkelgraden erfolgt. Übrigens werden neuerdings gewöhnlich Polarisationsrohre mitgeliefert von einer derart gewählten Längenabmessung, dass der Prozentgehalt an Traubenzucker der zu untersuchenden Flüssigkeit gleich ist dem abgelesenen Deckungswinkel.

Die Ablesung erfolgt an allen Apparaten an einer mit Nonius versehenen Skala, meist mit Hilfe einer Lupe oder eines Fernrohrs nebst Beleuchtungsvorrichtung.

Zum Polarisationsapparat gehören Polarisationsrohre von 1 und 2 dcm Länge. Ist der Apparat nicht als Saccharometer an sich konstruiert, so sind, wie schon erwähnt, meistens Röhren beigegeben, die vermöge ihrer Abmessungen gestatten, den gefundenen Drehungswinkel als Zuckerprozente abzulesen. Die Länge dieser Röhren, auf die spezifische Drehung des Traubenzuckers (52,5°) berechnet, ist 190,5 mm für das grosse und 95,25 mm für das kleine Rohr. — Am besten benutzt man Rohre, die an dem einen Ende erweitert sind, um Störungen durch Luftblasen zu vermeiden (Patentpolarisationsröhre von Schmidt und Haensch; s. Abbildung 12).

Abb. 12.



Patent-Polarisationsröhre.

Soweit zur Beleuchtung nicht Gas- oder Petroleumlicht verwendet werden kann, ist man auf den Gebrauch einer Natriumflamme angewiesen. In dieser wird mittels Bunsenbrenners ein mit Kochsalz gefüllter Platinring geglüht.

Ausführung der Polarisation: Der zu polarisierende Urin muss vollkommen klar und darf nicht zu farbstoffreich sein. Am besten ist es, wenn man jeden nicht leicht und völlig durchsichtigen Urin mit Bleiacetat vorbehandelt. Nach unseren Erfahrungen verwendet man am besten pulverisiertes Bleiacetat in Substanz, von dem man auf die zur Untersuchung nötige Menge einige Messerspitzen voll zufügt. Nach kräftigem Umschütteln wird durch ein doppeltes Filter filtriert, bis eine helle klare Lösung durchgeht. — Eiweisshaltiger Urin ist vor der Polarisation zu enteiweissen (s. S. 61). — Beim Einfüllen des Urins in die Röhren hat man das Eindringen von Luftblasen möglichst zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wird soweit eingefüllt, dass über dem Niveau der Endfläche die Flüssigkeit noch einen Meniskus bildet; dann wird die sorgfältig gereinigte Deckplatte von der Seite her aufgeschoben.

Nunmehr legt man die Röhre in die Rinne des Apparats, den man vorher vor der Lampe aufgestellt hat (Entfernung bei Natronlicht ca. 30 cm; bei sonstigen Lichtquellen geringer). Durch Drehen an der Schraube oder der kreisförmigen Skala sucht man nun eine genau gleiche, halbhelle Beleuchtung der beiden Gesichtsfeldhälften zu erzielen. Hat man diese gefunden, so liest man an der Skala den ihr entsprechenden Wert ab. — Bezüglich der Noniusablesung müssen wir, wegen der Verschiedenheit der einzelnen Apparate, auf die beigegebene Gebrauchsanweisung verweisen.

Berechnung: Soweit nicht direkt in Zuckerprozenten abgelesen werden kann, muss man den Prozentgehalt aus dem Drehungswinkel berechnen nach der Formel:

$$c = \frac{a \,.\, 100}{52{,}5 \,.\, l}$$

	Reduktion	Spez. Drehung	Gärung	Osazon-Schmelzpunkt	Ozazon-N-Gehalt	Spezielle Reaktionen
Dextrose . .	+	+ 52,49°	+	205°	ca. 15.7%	
Lävulose . .	+	— 92,25°	+	205°	ca. 15,7%	Seliwanoffsche Reaktion. Darstellung des Methylphenylosazons nach Neuberg.
Maltose . . .	+	+ 136,5°	+	206°	ca. 10%	
Isomaltose .	+	+ 68,0°	—	153°	ca. 10%	
Laktose . . .	+	+ 52,53°	—[1]	200°	ca. 10%	Bleizucker-Ammoniakprobe nach Rubner oder Buchner.
Pentosen (i.-Arabinose)	+	0	—	unrein 157—160 166—168° in reinem Zustande	ca. 17,0	Phloroglucin- und Orcinreaktion.
Gepaarte Glukuronsäuren . . .	+	in verschiedener Stärke linksdrehend	—	200—205°	verschieden	Darstellung des glukuronsauren p-Bromphenylhydrazins. Orcin- und Phloroglucin-Reaktion.
β-Oxybuttersäure . . .	—	— 24,12°	—	—	—	Dartellung der α-Krotonsäure (Schmelzpunkt + 72°).
Alkaptonsäuren . . .	+[2]	0	—	—	—	Dunkelfärbung mit Eisenchlorid und spontan an der Luft. Gelber Niederschlag mit Millons Reagens. Darstellung der Säuren.

[1] Unreine Hefe bringt auch Laktose zur Vergärung.

[2] Alkalische Wismutlösung wird schwach oder gar nicht reduziert.

Darin entspricht

c = Prozentischer Zuckergehalt,
α = abgelesener Drehungswinkel,
l = Länge des Polarisationsrohrs in Dezimetern.

Werte: schwanken je nach Intensität der Störung.

Fehlerquellen: Durch Anwesenheit von andern optisch aktiven Substanzen im Harn neben der Dextrose können falsche Werte vorgetäuscht werden. Von rechtsdrehenden Substanzen kommen in Betracht: Maltose, Laktose (freie Glykuronsäure wohl kaum je); von linksdrehenden Substanzen: Eiweiss, Lävulose, β-Oxybuttersäure, gepaarte Glukuronsäuren. — Eiweiss wird durch Kochen mit Essigsäure vor dem Polarisieren ausgefällt. Für die Erkennung der übrigen störenden Substanzen verweisen wir auf vorstehende Tabelle.

Zuckerbestimmung durch Vergärung nach Lohnstein.

Prinzip: Der Urin wird im abgeschlossenen Raum durch Hefe in Alkohol und Kohlensäure gespalten. Der Druck der entwickelten Kohlensäure bewegt eine Quecksilbersäule, deren Verschiebung an einer empirischen Skala die entsprechende Zuckermenge angibt.

Apparat: s. Abbildung 13.

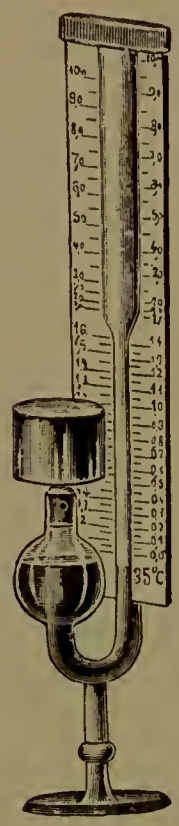
Ausführung: Das dem Apparat beigegebene Quecksilber wird durch ein Trichterchen ohne Verluste in den ausgebauchten Teil des Apparats eingefüllt, der Stöpsel gut mit Wachs eingerieben. Hierauf bringt man auf die Quecksilberoberfläche mit der zum Apparat gehörigen Saugpipette genau 0,5 ccm des zu untersuchenden Urins. Vorher hatte man in einer kleinen Porzellanschale ein Stück frischer Presshefe mit dem 2—3fachen Volumen Wasser zum Brei verrührt. Von diesem Hefebrei setzt man mittels der indes gereinigten Pipette 2—4 Tropfen [1]) dem Urin zu und setzt sofort den Stöpsel auf, so, dass die seitlich in ihm angebrachte Öffnung auf die entsprechende des Kugelhalses zu liegen kommt. Nun stellt man — eventuell durch leichtes Neigen des gesamten Apparats — den Meniskus des Quecksilbers auf die Nullinie ein [2]). Sobald dies erreicht ist, dreht man, bei unveränderter Haltung des Apparats, den Stöpsel so, dass die beiden Löcher weit von einander entfernt sind. — Auf den Stöpsel setzt

[1]) 4 Tropfen bei hohem Zuckergehalt (über 4—5 %). Bei zweifelhaftem oder sehr geringem Gehalt (Trommer schwach positiv) genügt ein Tropfen.

[2]) Sollte sich beim Neigen die Quecksilbersäule nicht heben, so sind die Löcher durch Wachs verstopft; man durchsticht sie mit einer feinen Nadel.

man das Gewicht und überlässt den Inhalt des Apparates der Gärung. Am besten geschieht dies bei Brutschranktemperatur. Dabei ist die Vergärung selbst der grössten Zuckermengen — gute Hefe vorausgesetzt — in längstens 6 Stunden vollendet. Der Brutschrank kann durch ein gleich temperiertes Wasserbad ersetzt werden, in das der Apparat (nach Abnahme der Skala!) bis zur anfänglichen Quecksilberhöhe eingetaucht wird. — Die Ablesung erfolgt entweder in Brutschrankwärme an der Skala 35° oder nach Abkühlung auf Zimmertemperatur an der Skala 20°. Die Ablesungen können von 0—10 % bequem auf $^1/_{20}$ % genau gemacht werden.

Fig. 13.



Lohnsteins Gährungssacharometer.

Für die meisten Zwecke genügt die Ablesung ohne genauere Berücksichtigung der Temperatur. Will man aber exakt verfahren, so berechnet man den — der Aussentemperatur Rechnung tragenden — wirklichen Prozentgehalt nach folgender Formel:

$$p = p_{(35)} + \frac{p_{(20)} - p_{(35)}}{15} (35 - t).$$

Davon ist

p = wirklicher Prozentgehalt,

$p_{(35)}$ = bei 35° abgelesener Prozentgehalt,

$p_{(20)}$ = bei 20° » »

t = Temperatur beim Füllen des Apparats, auf die er nach der Gärung wieder abgekühlt wurde.

Entleerung und Reinigung des Apparats: Man nimmt die Skala ab, dreht den Stöpsel langsam soweit, bis sich die beiden Löcher ungefähr tangential berühren. Dann wird man meistens die Quecksilbersäule langsam absinken sehen. Ein volles Übereinandertreffen der Öffnungen, noch mehr aber ein Lüften des Stöpsels hat, speziell bei hohem Quecksilberstand, ein zu rasches Abstürzen der Säule und damit meist ein Verspritzen von Quecksilber zur Folge. Dies muss vermieden werden. — Sind Quecksilberverluste eingetreten, so ist das gereinigte Quecksilber auf die (im Deckel der Verpackung) angegebene Menge zu ergänzen. — Nach völligem Absinken des Quecksilbers nimmt man den Stöpsel ab und entfernt den vergorenen Urin durch öfteres Austupfen mit kleinen an einer Pinzette befestigten Wattebäuschchen. Nach Zusatz einiger ccm Wasser verschliesst man den Apparat mit dem Stöpsel und dreht ihn mehrfach unter verschiedener Neigung, um die der Wand anhaftenden Hefereste auch an

den vom Quecksilber bedeckt gewesenen Stellen zu entfernen. Das Wasser wird dann ebenfalls mit Watte abgesaugt, das Verfahren nochmals wiederholt und nun der Apparat für die nächste Bestimmung zur Seite gestellt.

Die Einfettung des Stöpsels ist vor jeder Bestimmung zu erneuern. — Nach häufiger Benutzung nimmt man am besten einmal eine gründliche Reinigung des Apparats vor: Nach Ausgiessen des Quecksilbers säubern mit heisser Sodalösung.

Fehlerquellen: Undichtigkeit ist beim Lohnstein selten, wofern einigermaßen gut eingefettet wird. Bei hohen Prozentzahlen ist die Beschwerung des Stöpsels aber wesentlich, da sonst durch den Gasdruck der Stöpsel gelüftet werden kann. — Eine weitere Fehlerquelle ist die Hefe. Nur frische Presshefe darf Verwendung finden. Selbst Aufbewahrung im Eisschrank ist nicht länger als einen Tag möglich, ohne die Resultate zu beeinträchtigen. Eigengärung der Hefe kommt bei den geringen verwendeten Mengen kaum in Betracht. — Eine Prüfung des Apparats kann man ausführen unter Anwendung von Lösungen aus chemisch reiner Dextrose; der Gehalt wird entweder durch exakte Wägung der zur Lösung verwandten Menge oder durch naehherige Polarisation festgestellt (cave Multirotation!).

Kritik des Verfahrens: Das grosse Lohnsteinsehe Gärungssaccharometer ist von den gebräuehliehen Apparaten zweifellos der beste. Die Genauigkeit ist, wie wir uns durch polarimetrisehe Kontrollen überzeugt haben, für praktische, selbst für wissenschaftliehe Zweeke genügend. — Der einzige Übelstand ist die leichte Zerbrechliehkeit des Apparates.

Andere Apparate, wie das Gärungssaecharometer von Wagner, Bässler, Fromme haben mindestens keine Vorteile vor dem Lohnsteinschen Modell.

Titrimetrische Bestimmung des Traubenzuckers nach Pavy[1])-Sahli[2]).

Prinzip. Allgemein: Reduktion einer alkalisehen Kupferlösung zu Kupferoxydul resp. Kupferoxydulhydrat durch Dextrose. Speziell: Die Endreaktion wird verschärft, indem dureh Ammoniakzusatz das gebildete Kupferoxydul, resp. Kupferoxydulhydrat in Lösung gehalten wird.

[1]) Pavy, Physiologie der Kohlehydrate, Wien. Denticke 1895.

[2]) Sahli, Über die Verwendbarkeit der Pavyschen Zuckertitrationsmethode u.s.w. D. Med. Wochenschr. 1905, S. 1417.

Lösungen: 1. Kupfersulfatlösung, enthaltend 4,158 g Kupfersulfat in 500 ccm. Herstellung: Von reinstem, mehrmals umkristallisierten und über Schwefelsäure getrocknetem Kupfersulfat wird die angegebene Menge genau abgewogen, in einem 500 ccm Messkolben mit destilliertem Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt.

2. Ammoniakalische Alkalilösung. Herstellung: 20,4 g reinstes, getrocknetes Seignettesalz (Tartarus natronatus), sowie ebensoviel Ätzkali (Kalium hydricum purissimum), ebenfalls vor dem Wiegen getrocknet, werden in einem 500 ccm Messkolben mit ca. 100 ccm destillierten Wassers gelöst und nach Zusatz von 300 ccm Ammoniak (0,88 spez. Gewicht) zur Marke 500 mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Die Verwendung zweier getrennter Lösungen ist nach Sahli, im Interesse der Haltbarkeit, der ursprünglichen Pavyschen Lösung vorzuziehen. Je 5 ccm von Lösung 1 und 2 gemischt entsprechen im Übrigen, genau wie 10 ccm der Pavyschen Lösung, 0,005 g Traubenzucker.

Geräte: 2 Pipetten à 5 ccm, 1 Bürette à 50 ccm.

Ausführung: Zuerst hat man den zu untersuchenden Urin so zu verdünnen, dass er zwischen $^1/_2$ und 1 pro mille Zucker enthält. Denn die Methode arbeitet am genauesten, wenn zur Reduktion von 10 ccm Pavyscher Lösung 5—10 ccm Urin verbraucht werden. — Wenn man aus vorhergehenden Bestimmungen den ungefähren Zuckergehalt des Urins kennt, hat man nur in entsprechendem Verhältnis zu verdünnen. Im andern Fall macht man eine orientierende Bestimmung mit der Pavyschen Methode. Dabei muss man aber, besonders bei stark positivem Trommer, mit dem Zusatz von Anfang an vorsichtig sein, da von 5% Zucker enthaltendem Urin z. B. schon 2 Tropfen zur Reduktion von 10 ccm Pavy-Lösung genügen. Bei zu erwartenden abnorm hohen Zuckerwerten kann man auch die Vorprobe schon mit 5fach verdünntem Urin vornehmen. — Da bei der Berechnung des Zuckergehalts nach der definitiven Analyse stets mit der Verdünnungszahl multipliziert werden muss, so hat man, um gröbere Fehler zu vermeiden, die Verdünnung möglichst exakt auszuführen, am besten nie anders als mit Pipette und Messkolben sowie grösseren Flüssigkeitsmengen. Soll z. B. ein Urin 50fach verdünnt werden, so misst man 20 ccm Urin in einen 1000 ccm Messkolben ab und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf (mindestens muss 10 auf 500 verdünnt werden). Nach kräftigem Durchschütteln ist der verdünnte Urin zur Untersuchung brauchbar und wird in eine Bürette gefüllt.

Nun werden je 5 ccm der Lösung 1 und 2 in ein Erlenmeyer-Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt mit der Pipette abgemessen und mit 30 ccm destilliertem Wasser verdünnt. Das Kölbchen wird auf einem

Asbestnetz bis zum schwachen, aber deutlichen Sieden erhitzt. Zu der kochenden Flüssigkeit lässt man in kleinen Mengen, so dass das Kochen nicht aufhört, verdünnten Urin aus der Bürette zufliessen und achtet genau auf die Farbe der Lösung. Sobald diese heller zu werden beginnt, verlangsamt man den Urinzusatz, d. h. man setzt in längerdauernden Intervallen nur noch einzelne Tropfen zu, bis völlige Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Nun liest man an der Bürette die Anzahl der bis dahin verbrauchten ccm verdünnten Urins ab.

Berechnung: Es ist zu berücksichtigen das Reduktionsäquivalent der Pavyschen Lösung und die angewandte Verdünnung. Waren z. B. zur Reduktion von einem 50fach verdünnten Urin 8 ccm nötig, so haben wir zur Berechnung des Prozentgehalts folgenden Ansatz:

$$8 : 0{,}005 = 100 : x$$

$$x = \frac{0{,}5}{8}$$

Da wir den Urin 50fach verdünnt haben, so ist das Resultat mit 50 zu multiplizieren, demnach

$$x = \frac{0{,}5 \,.\, 50}{8} = 3{,}125\ \%$$

Der erhaltene Wert kann nur mit Vorbehalt ausschliesslich auf Zucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Milchzucker bezogen werden. Genauer gesagt entspricht er dem Gesamtgehalt des Urins an reduzierender Substanz.

Verschärfung der Endreaktion. In manchen Fällen kann die Endreaktion auch bei dieser Methode undeutlich werden. Durch reichliche Phosphate kann beim Kochen in alkalischer Lösung eine Trübung auftreten, die die Erkennung der Endreaktion erschwert. Dies lässt sich vermeiden, indem man den Urin vor einer zweiten Untersuchung mit einigen Tropfen konzentrierter Kalilauge kocht und den Phosphatniederschlag abfiltriert. — Bei stärker verdünnten Harnen kommt der Fehler natürlich nicht in Frage, sofern nur immer destilliertes Wasser zur Verdünnung benutzt wird (Kalkgehalt der Quellwässer!). Bei Urin mit starker Eigenfarbe, die auch noch bei der Verdünnung ausgesprochen ist, kann ebenfalls die Feststellung der Endreaktion schwer fallen. In diesem Falle kann man den Urin vor der Verdünnung nach Schütteln mit etwas Tierkohle filtrieren; ein Erwärmen mit Tierkohle ist weniger empfehlenswert, weil dabei meist deutliche Mengen von Zucker in der Kohle zurückgehalten werden.

Solange man nicht grosse Übung in der Methode hat, erhitzt man meist zu stark, verdampft dadurch das Ammoniak und erhält einen Niederschlag von Kupferoxydul. Deshalb ist dem Anfänger zu empfehlen, die

Titration mit folgender kleiner Modifikation vorzunehmen: Erstens titriert man unter teilweisem Luftabschluss und fügt ausserdem der Verdünnungsflüssigkeit noch etwas Ammoniak zu. Ausführung: Das Ende der Bürette ragt durch einen doppelt durchbohrten Stopfen in das Titrationsgefäss. Die andere Bohrung nimmt eine oben leicht umgebogene Glasröhre auf. Statt der 30 ccm destillierten Wassers fügt man zur Verdünnung je 15 ccm 10% Ammoniak und destillierten Wassers zu. Bei dieser Art der Ausführung haben wir stets eine deutliche Endreaktion erhalten.

Genauigkeit. Die Methode ist von völlig ausreichender Genauigkeit.

Gravimetrische Zuckerbestimmung nach Allihn-Pflüger[1]) (mit Kontrolle nach Volhard).

Prinzip: Das in alkalischer Kupfersulfatlösung durch Traubenzucker reduzierte Kupferoxydul wird als Kupferoxydul gewogen. Dann wird nach Volhard das CuO in Salpetersäure gelöst, das Kupfernitrat durch Abdampfen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. Dieses wird als Rhodanür titriert.

Lösungen:

1. Kupfersulfatlösung, welche in 500 ccm 34,639 g Kupfersulfat mit 5 Molekülen Kristallwasser enthält. Man gewinnt ein entsprechend wasserhaltiges Kupfersulfat in folgender Weise: Reines Kupfersulfat wird einmal aus Salpetersäure, dreimal aus Wasser umkristallisiert. Beim letzten Male wird durch Rühren die Kristallisation gestört. Man erhält ein feines Mehl, das man zwischen Filtrierpapier auspresst und dann in dünner Schicht auf Filtrierpapier ausgebreitet 24 Stunden bei Zimmertemperatur trocknen lässt.

2. Eine Seignettesalz-Kalilaugelösung, enthaltend in 500 ccm 173,0 Seignettesalz und 125,0 Ätzkali.

Herstellung: Man erhitzt in einem Becherglas 150 ccm destilliertes Wasser zum Sieden, entfernt vom Feuer, schüttet 173,0 Seignettesalz (pro analysi-Präparat!) hinein und rührt um, bis Lösung erfolgt ist. Nach eingetretener Abkühlung giesst man die Lösung mit Hilfe eines Trichters in einen 500 ccm-Kolben und fügt 208 ccm Lauge von 60% KOH-Gehalt hinzu. Der Kolben ist noch nicht bis zur Marke gefüllt, so dass man bequem das zur Spülung des Becherglases und Trichters benutzte Wasser nachfüllen kann. Sobald die Flüssigkeit sich vollkommen abgekühlt hat

[1]) s. i. Pflüger, Das Glykogen und seine Beziehungen zur Zuckerkrankheit. Verlag von M. Hager, Bonn 1905. 2. Auflage, S. 106.

und genau 500 ccm, auch nach guter Durchmischung, beträgt, filtriert man die Seignettelauge durch dichte Glaswolle in die gut getrocknete Vorratsflasche.

Beide Lösungen sind lange Zeit unzersetzt haltbar; man kann daher grössere Quantitäten auf einmal darstellen.

Zur Kontrolltitration nach Volhard nötig sind folgende Lösungen:

3. $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Herstellung s. S. 97.

4. $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung. Herstellung s. S. 97.

5. Kalt gesättigte Lösung schwefliger Säure in Wasser.

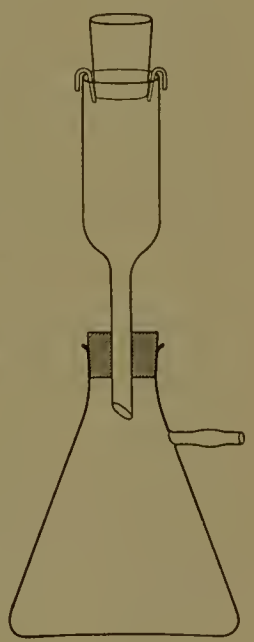
6. Von salpetriger Säure freie Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. (unter Harnstoffzusatz aufbewahrt!).

7. Normalschwefelsäure, enthaltend 49,04 H_2SO_4 im Liter. Einstellung s. S. 35.

8. Gesättigte Lösung von Eisenammoniakalaun.

Geräte: Saugpumpe und Saugflaschen. Allihnsche Asbestfilterröhrchen. Der für diese Röhrchen verwendete langfaserige Asbest wird mehrere Tage lang in rauchende Salpetersäure gelegt, hierauf in häufig gewechseltem destilliertem Wasser gewaschen, bis kein Asbeststaub mehr abgeht. Nach dem Trocknen werden die Bündel mit der Präpariernadel in möglichst dünne Fäden zerteilt. Nun bringt man in die kugelförmige Erweiterung einen kleinen Pfropf Glaswolle und bringt darauf eine etwa 3—5 mm starke Lage von Asbestfasern, die nicht zu fest gestopft werden dürfen. — Der Apparat wird in der Saugflasche befestigt und mittels der Wasserstrahlpumpe erst absoluter Alkohol, dann Äther durchgesaugt. Der Asbest wird dadurch festgesogen und gleichzeitig getrocknet. Nach einstündigem Verweilen im Trockenschrank bei 100° lässt man das Röhrchen im Exsikkator erkalten. Nach dem Wiegen ist es zum Gebrauche fertig. An Stelle von Allihnröhrchen kann man auch in gleicher Weise mit Asbest beschickte und, wie in der Abbildung 14 angebrachte Goochtiegel verwenden, die luftdicht mittelst Gummikappe auf einer in einer Saugflasche montierten Glasröhre aufgesetzt sind.

Abb. 14.



Für die Kontrolle nach Volhard benötigt man mehrere Büretten, einen 100 ccm-Messkolben und einen bei 300 ccm geaichten Kochkolben, mehrere Pipetten zu 50 ccm, eine zu 10 ccm.

Vorbereitung des Urins: Die zu untersuchende Flüssigkeit darf, wofern richtige Werte erhalten werden sollen, nicht über 1 % Zucker enthalten. Als Optimum gilt ein Zuckergehalt zwischen 0,5 und 1 %.

Zuckerreicher Urin muss entsprechend verdünnt werden. Einen ungefähren Anhaltspunkt für den Zuckergehalt des nativen Harns gibt der Ausfall der qualitativen Probe oder eine anderweitige approximative quantitative Untersuchung.

Ausführung: Je 30 ccm der Kupfer- und Seignettelösung werden in einem Becherglas von ca. 300 ccm Inhalt gemischt und 60 ccm destillierten Wassers zugefügt. Die Flüssigkeit wird auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und nun 25 ccm des (eventuell verdünnten) Urins zugegeben. Noch heiss wird durch das Allihnröhrchen gesaugt. Geht der Niederschlag durch das Asbestfilter, so drückt man dieses mit einem Glasstab etwas fester zusammen. Sobald der Niederschlag durch Ausspritzen völlig auf das Filter übergeführt ist, wird zweimal mit Alkohol, danach zweimal mit Äther aufgefüllt und abgesaugt. Nach einstündigem Trocknen bei 100° lässt man im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung: Man sucht in der S. 77 abgedruckten Tabelle die für Kupferoxydul gewonnene Zahl auf und findet daneben die ihr entsprechende Anzahl Milligramme Traubenzucker. Damit kennt man die in 25 ccm Urin (Verdünnung berücksichtigen!) enthaltene Zuckermenge und kann daraus den Prozentgehalt resp. die tägliche Zuckerausscheidung berechnen.

Fehlerquellen: Wie alle Reduktionsproben, so zeigt auch diese Methode nur die Gesamtmenge der reduzierenden Stoffe an. Da die einfache Wägung (infolge von Verunreinigungen, unreinen Chemikalien etc.) noch zu hohe Werte ergeben kann, so empfiehlt Pflüger, das Kupfer des CuO titrimetrisch als Rhodankupfer nach Volhard zu bestimmen.

Ausführung: Der Cu_2O-Niederschlag im Röhrchen wird in starker Salpetersäure gelöst (Aufgiessen und Absaugen) und mehrfach mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Dann berechnet man, wieviel ccm Normalschwefelsäure zur Überführung des Kupfernitrats in das -Sulfat nötig sind und fügt zu der Kupfernitratlösung die berechnete Menge nebst kleinem Überschuss zu. Die gesamte Flüssigkeit wird in eine entsprechende Glasschale übergespült und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die erhaltenen Kristalle werden in wenig Wasser gelöst, durch einen Trichter in einen auf 300 ccm geaichten Kochkolben übergespült und allmählich Sodalösung zugegeben, bis eine Trübung auftritt. Nun fügt man 50 ccm der schwefligen Säure-Lösung zu, worauf die Kupferlösung wieder klar wird. Um die überschüssige schweflige Säure auszutreiben, erhitzt man den Kolben auf dem Drahtnetz und erhält eine Minute im Kochen. Zu der noch siedend heissen Flüssigkeit lässt man aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung zufliessen und zwar ca. 5 ccm mehr, als zur

Tabelle

der zusammengehörigen Werte von Zucker und Kupferoxydul nach Pflüger[1]).

Zucker	Cu_2O	Für 0,1 Zucker Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Für 0,1 Zucker Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Für 0,1 Zucker Cu_2O
12	36,8	0,23683	51	127,1	0,22976	90	216,3	0,2272
13	39,2	0,23688	52	129,4	0,22976	91	218,6	0,2272
14	41,6	0,23688	53	131,7	0,22976	92	220,8	0,2272
15	43,9	0,23688	54	134,0	0,22976	93	223,1	0,2272
16	46,3	0,23688	55	136,3	0,22976	94	225,4	0,2272
17	48,7	0,23688	56	138,6	0,22976	95	227,6	0,2272
18	51,0	0,23688	57	140,9	0,22976	96	229,9	0,2272
19	53,4	0,23688	58	143,2	0,22976	97	232,2	0,2272
20	55,8	0,23688	59	145,5	0,22976	98	234,5	0,2272
21	58,1	0,23688	60	147,8	0,22976	99	236,7	0,2272
22	60,5	0,23688	61	150,1	0,22976	100	239,0	0,2272
23	62,9	0,23688	62	152,4	0,22976	101	241,2	0,2232
24	65,2	0,23688	63	154,7	0,22976	102	243,5	0,2232
25	67,6	0,23688	64	157,0	0,22976	103	245,7	0,2232
26	69,9	0,2288	65	159,3	0,22976	104	247,9	0,2232
27	72,2	0,2288	66	161,6	0,22976	105	250,2	0,2232
28	74,5	0,2288	67	163,9	0,22976	106	252,4	0,2232
29	76,8	0,2288	68	166,2	0,22976	107	254,6	0,2232
30	79,1	0,2288	69	168,5	0,22976	108	256,8	0,2232
31	81,3	0,2288	70	170,8	0,22976	109	259,1	0,2232
32	83,6	0,2288	71	173,0	0,22976	110	261,3	0,2232
33	85,9	0,2288	72	175,3	0,22976	111	263,6	0,2232
34	88,2	0,2288	73	177,6	0,22976	112	265,8	0,2232
35	90,5	0,2288	74	179,9	0,22976	113	268,0	0,2232
36	92,8	0,2288	75	182,2	0,22976	114	270,2	0,2232
37	95,1	0,2288	76	184,5	0,2272	115	272,5	0,2232
38	97,4	0,2288	77	186,7	0,2272	116	274,7	0,2232
39	99,7	0,2288	78	189,0	0,2272	117	276,9	0,2232
40	101,9	0,2288	79	191,3	0,2272	118	279,2	0,2232
41	104,2	0,2288	80	193,6	0,2272	119	281,4	0,2232
42	106,5	0,2288	81	195,8	0,2272	120	283,6	0,2232
43	108,8	0,2288	82	198,1	0,2272	121	285,9	0,2232
44	111,1	0,2288	83	200,4	0,2272	122	288,1	0,2232
45	113,4	0,2288	84	202,6	0,2272	123	290,3	0,2232
46	115,7	0,2288	85	204,9	0,2272	124	292,6	0,2232
47	118,0	0,2288	86	207,2	0,2272	125	294,8	0,2232
48	120,2	0,2288	87	209,5	0,2272	126	296,9	0,212
49	122,5	0,2288	88	211,7	0,2272	127	299,0	0,212
50	124,8	0,2288	89	214,0	0,2272	128	301,2	0,212

[1]) Pflüger, Glykogen l. c. 74.

Zucker	Cu_2O	Für 0,1 Zucker Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Für 0,1 Zucker Cu_2O	Zucker	Cu_2O	Für 0,1 Zucker Cu_2O
129	303,3	0,212	170	387,5	0,1986	211	463,9	0,178
130	305,4	0,212	171	389,5	0,1986	212	465,7	0,178
131	307,5	0,212	172	391,5	0,1986	213	467,4	0,178
132	309,6	0,212	173	393,5	0,1986	214	469,2	0,178
133	311,8	0,212	174	395,5	0,1986	215	471,0	0,178
134	313,9	0,212	175	397,5	0,1986	216	472,8	0,178
135	316,0	0,212	176	399,3	0,1874	217	474.6	0,178
136	318,1	0,212	177	401,2	0,1874	218	476,3	0,178
137	320,2	0,212	178	403,1	0,1874	219	478,1	0,178
138	322,4	0,212	179	404,9	0,1874	220	479,9	0,178
139	324,5	0,212	180	406,8	0,1874	221	481,7	0,178
140	326,6	0,212	181	408,7	0,1874	222	483,5	0,178
141	328,7	0,212	182	410,6	0,1874	223	485,2	0,178
142	330,8	0,212	183	412,4	0,1874	224	487,0	0,178
143	333,0	0,212	184	413,3	0,1874	225	488,8	0,178
144	335,1	0,212	185	416,2	0,1874	226	490,4	0,1636
145	337,2	0,212	186	418,1	0,1874	227	492,1	0,1636
146	339,3	0,212	187	419,9	0,1874	228	493,7	0,1636
147	341,4	0,212	188	421,8	0,1874	229	495,3	0,1636
148	343,6	0,212	189	423,7	0,1874	230	497,0	0,1636
149	345,7	0,212	190	425,6	0,1874	231	498,6	0,1636
150	347,8	0,212	191	427,4	0,1874	232	500,3	0,1636
151	349,8	0,1986	192	429,3	0,1874	233	501,9	0,1636
152	351,8	0,1986	193	431,2	0,1874	234	503,5	0,1636
153	353,8	0,1986	194	433,1	0,1874	235	505,2	0,1636
154	355,7	0,1986	195	434,9	0,1874	236	506,8	0,1636
155	357,7	0,1986	196	436,8	0,1874	237	508,4	0,1636
156	359,7	0,1986	197	438,7	0,1874	238	510,1	0,1636
157	361,7	0,1986	198	440,6	0,1874	239	511,7	0,1636
158	363,7	0,1986	199	442,4	0,1874	240	513,3	0,1636
159	365,7	0,1986	200	444,3	0,1874	241	515,0	0,1636
160	367,7	0,1986	201	446,1	0,178	242	516,6	0,1636
161	369,6	0,1986	202	447,9	0,178	243	518,2	0,1636
162	371,6	0,1986	203	449,6	0,178	244	519,9	0,1636
163	373,6	0,1986	204	451,4	0,178	245	521,5	0,1636
164	375,6	0,1986	205	453,2	0,178	246	523,6	0,1636
165	377,6	0,1986	206	455,0	0,178	247	524,8	0,1636
166	379,6	0,1986	207	456,8	0,178	248	526,4	0,1636
167	381,6	0,1986	208	458,5	0,178	249	528,1	0,1636
168	383,5	0,1986	209	460,3	0,178	250	529,7	0,1636
169	385,5	0,1986	210	462,1	0,178			

Fällung des Kupfers nötig wäre. Dies berechnet man aus der gewogenen Cu_2O-Menge nach der Gleichung:

1 ccm $^1/_{10}$ Rhodanlösung = 7,16 mg Cu_2O.

Nach völliger Abkühlung füllt man mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, verschliesst den Kolben mit einem Gummistopfen, schüttelt kräftig durch und filtriert durch ein gut filtrierendes trockenes Filter ab. Das Filtrat wird bis zur völligen Klarheit auf das Filter zurückgegeben. Dann misst man hiervon 100 ccm mit einem Messkölbchen in einem Becherglas ab, füllt das Kölbchen nochmals mit destilliertem Wasser auf und bringt dieses zu dem Filtrate ins Becherglas. Hierzu fügt man 50 ccm der vorrätigen Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. sowie 10 ccm gesättigte Eisenammoniakalaunlösung. Zu der stark geröteten Flüssigkeit lässt man nun aus einer Bürette so lange $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung zufliessen, bis die erste Farbe verschwunden ist; ein kleiner Überschuss bis zu 1 ccm wird zugegeben, um eine runde Zahl für die Silberlösung zu erhalten. Nunmehr titriert man mit der $^1/_{10}$ Normal-Rhodanlösung zurück bis zur ersten bleibenden leichten Rotfärbung.

Berechnung: Nennt man Rh die gesamte im Überschuss bei Beginn des Versuchs zugesetzte Menge $^1/_{10}$ Normal-Rhodanlösung, ϱ diejenige Menge Rhodanlösung, sowie σ diejenige Menge $^1/_{10}$ Silberlösung, die für die weitere Titration der 100 ccm Filtrat verbraucht wurden, so ist die Menge des

$$Cu_2O = (Rh + 3\varrho - 3\sigma) \times 7{,}16.$$

Aus der vorstehenden Tabelle ist die Beziehung zwischen Cu_2O und Dextrose zu ersehen.

Bestimmung der gepaarten Glukuronsäuren nach Neuberg und Neimann[1].

Prinzip: Die Glukuronsäure wird durch Bromwasser zu d-Zuckersäure oxydiert, die man als basisches Baryum-d-Saccharat fällt. Aus dieser Verbindung wird das Baryum als Baryumkarbonat entfernt, die d-Zuckersäure in Silber-d-Saccharat übergeführt und gewogen.

Lösungen:

1. Gesättigtes Barytwasser: konzentrierte Lösung von Barythydrat; gut verschlossen aufzubewahren (CO_2 der Luft!).
2. 3% Bromwasserstoffsäure.
3. Brom.
4. gesättigte Ammoniumkarbonatlösung.
5. gesättigte Silbernitratlösung.
6. 50% und 96% Alkohol.

---

[1] Neuberg und Neimann, Quantitative Bestimmung gepaarter Glukuronsäuren. Zeitschrift f. physiol. Chemie 1905, Bd. 44, S. 126.

Geräte: Wasserbad. Kohlensäurecntwicklungsapparat. Schiessrohr. Pipette 100 ccm, Messzylinder 50 ccm und 5 ccm, Goochtiegel, Vakuumexsikkator, Analysenwage.

Ausführung: 100 ccm Harn werden bei Wasserbadtemperatur mit gesättigtem Barytwasser bis zur Ausfällung versetzt, filtriert und durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit.

Das Filtrat dampft man, unbekümmert um etwaige spätere Ausscheidungen, auf dem Wasserbad auf etwa 5—8 ccm ein und füllt den noch warmen Rückstand, bevor Kristallisation erfolgt, durch einen Trichter mit langem Ansatz in ein weites Schiessrohr ein, wobei man zum Nachspülen gleich die erforderlichen 50 ccm 3%ige Bromwasserstoffsäure verwendet. Nach völligem Erkalten füllt man durch den Trichter, der natürlich nicht in die Flüssigkeit eintauchen darf, im Abzug rasch 2 ccm Brom ein und schmilzt das Rohr zu. Nun wird die Röhre im siedenden Wasserbad 3 Stunden lang erhitzt. Nach völligem Erkalten wird das Rohr geöffnet. Der meist vorhandene Niederschlag von Baryumsulfat wird abfiltriert, Röhre und Niederschlag nachgewaschen. Das Filtrat wird durch Erhitzen auf dem Wasserbad (im Abzug!) vom Brom befreit und auf ca. 20 ccm eingeengt. Von den nunmehr (ölig) ausgeschiedenen Bromphenolen wird abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf etwa 5 ccm eingeengt. Ist dies erreicht, so setzt man heiss gesättigte Barythydratlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu und dampft wieder auf ca. 20 ccm ein. Der flockige Niederschlag von basisch zuckersaurem Baryt wird sodann durch ein kleines Filter abfiltriert und mit gesättigtem Barytwasser bis zum Verschwinden der Halogenreaktion (Silbernitratlösung-Chlorsilber) ausgewaschen. Nun durchstösst man das Filter, spritzt den Niederschlag in ein Kölbchen und kocht ihn einige Zeit mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat unter Zusatz von etwas Ammoniak. Nach etwa halbstündigem Erwärmen filtriert man vom Baryumkarbonat ab, wäscht mit destilliertem Wasser nach und verdunstet das Filtrat in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbad. Den resticrenden Sirup nimmt man mit Wasser auf und dampft dieses noch einmal ab, wonach in der Regel die flüchtigen Ammonverbindungen bereits entfernt sind. Die auf etwa 3—5 ccm eingeengte Flüssigkeit wird sodann mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt und nach öfterem Durchrühren sowie zweistündigem Stehen im Dunkeln in einem gewogenen Goochtiegel abfiltriert, wobei man zur Vermeidung von Verlusten zunächst die Mutterlauge zum Nachspülen verwendet und schliesslich mit 50%igem, dann mit 96%igem Alkohol auswäscht. Das auf dem Filter gesammelte Silbersalz wird im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei richtig geleiteter

Operation muss es rein weiss sein oder darf höchstens einen schwach violetten Schimmer besitzen.

Berechnung: 423,94 Teile zuckersaures Silber entsprechen 194,1 Teilen Glukuronsäure.

Werte: Im normalen Harn sind nur sehr geringe Mengen von Glukuronsäure als gepaarte Glukuronsäuren enthalten; die gesamte Tagesausscheidung beläuft sich auf 0,05—0,06. Weit höhere Werte findet man nach Darreichung von Arzneisubstanzen, welche Paarungen mit Glukuronsäure eingehen (Menthol, Kampher u. a.). Ob es eine Vorstufe des Diabetes gibt, bei der der Glukoseabbau bis zur Glukuronsäure normal, von da ab gestört ist, wobei also eine vermehrte Glukuronsäureausscheidung im Urin zustandekommt, ist noch nicht erwiesen, sogar unwahrscheinlich.

Kritik der Methode: Gute Werte erhält man mit dieser Methode nur bei den Glukuronsäureverbindungen der Phenolreihe, zu denen allerdings die im Harn normalerweise auftretenden Glukuronsäuren gehören. Bei Urochloralsäure dagegen und manchen andern Glukuronsäurepaarungen versagt die Methode vollständig. —

Man hat durchschnittlich mit Verlusten von 5—6 % zu rechnen.

Bestimmung der Pentosen nach Neuberg und Wohlgemuth[1].

Prinzip: Die Arabinose des Pentosenharns wird als Arabinosediphenylhydrazon gefällt und gewogen.

Lösungen:

1. 30 % Essigsäure.
2. 50 % Alkohol.
3. Diphenylhydrazinum purissimum in Substanz.
4. 30 % Alkohol.

Geräte: Die zur Gewichtsanalyse nötigen Apparate. Trockenschrank. Goochtiegel.

Ausführung: Voraussetzung für die Anwendung der Methode ist, dass der Arabinosegehalt des zu untersuchenden Harns nicht unter ca. 1 % liegt. Verdünnterc Lösungen — dies trifft für den Pentosenharn meist zu — müssen zuerst im Vakuum konzentriert werden.

100 ccm Harn werden mit 2 Tropfen 30 % Essigsäure angesäuert, auf dem Wasserbad auf 40 ccm eingedampft und mit 40 ccm heissen Alkohols von 96 % versetzt. Man lässt erkalten und 2 Stunden stehen, dann filtriert man von den ausgeschiedenen Uraten und anorganischen

[1] Neuberg und Wohlgemuth, Über d-Arabinose, d-Arabonsäure und die quantitative Bestimmung von Arabinose. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1902. Bd. 35, S. 31.

Salzen ab und wäscht sorgfältig mit 40 ccm 50%igen Alkohols nach. Zu dem Filtrat setzt man 1,4 g reines Diphenylhydrazin und erwärmt in einem nicht zu kleinen Becherglas $^1/_2$ Stunde lang im siedenden Wasserbad, wobei man durch Ersatz des verdampfenden Spiritus einer Entmischung vorbeugt. Nach 24 Stunden filtriert man die ausgeschiedene Krystallmasse in einen Goochtiegel, in dem man zunächst immer die Mutterlauge zum Nachspülen verwendet und wäscht schliesslich mit 30 ccm 30%igen Alkohols aus, der die Verbindung blendend weiss zurücklässt. Der Goochtiegel wird sodann im Trockenschrank bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei das Hydrazon höchstens einen schwach violetten Schimmer annehmen darf.

Berechnung: 316 Teile Diphenylhydrazon entsprechen 150 Teilen Arabinose.

Werte: Die Menge der ausgeschiedenen Arabinose ist sehr wechselnd. Zahlen lassen sich, schon wegen der häufig nicht einwandsfreien Methoden, kaum angeben. Ausscheidungen bis zu 30 und 40 g sind beobachtet.

Genauigkeit: Nach den Beleganalysen ist die Methode als genau zu bezeichnen.

Azetonbestimmung nach Messinger[1])-Huppert[2]).

Prinzip: Die Methode ist hervorgegangen aus der Lieben'schen Azetonprobe: Wenn man Azeton mit Jod in alkalischer Lösung versetzt, bildet sich Jodoform. Man benützt als Jodjodkalilösung eine solche von bekanntem Jodgehalt, macht das überschüssige Jod durch Salzsäure frei und titriert mit entsprechender Natriumthiosulfatlösung zurück bis zum Verschwinden der Jod-Stärkereaktion.

Formel: Zuerst bildet sich unterjodigsaures Natron, das dann auf das Aceton einwirkt.

1. $J_2 + 2\,NaOH = NaOJ + NaJ + H_2O$.
2. $2\,CH_3 - CO - CH_3 + 6\,NaOJ = 2\,CH_3 - CO - CJ_3 + 6\,NaOH$.
3. $2\,CH_3 - CO - CJ_3 + 2\,NaOH = 2\,CHJ_3 + 2\,CH_3COONa$.
4. $J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$.

Lösungen:

1. $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung, enthaltend 24,8 g Natriumthiosulfat im Liter. Sie wird hergestellt, indem man von chemisch reinem Natriumthiosulfat (Merk oder Kahlbaum) die angegebene Menge abwiegt, diese

---

[1]) Messinger, Titrimetrische Bestimmung von Aceton in Methylalkohol. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1888. XXI, S. 3366.

[2]) Huppert, s. Neubauer-Vogel-Huppert, Anleitung zur Analyse des Harns.

[3]) Merk, Neue Methode. Pharm. Zeitung 1905, Bd. 50, S. 805.

in 1 Liter Messkolben mit ausgekochtem (= CO_2 freiem) destilliertem Wasser auflöst und nun auf 1 Liter auffüllt. Haltbarkeit beschränkt.

2. $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung, enthaltend 12,7 g Jod und 25 g Jodkali im Liter.

Herstellung: Man löst ca. 13 g reines, über Schwefelsäure getrocknetes Jod und 25 g jodsäurefreies Jodkalium in 1 Liter destillierten Wassers auf. Dann stellt man diese Lösung auf die Thiosulfatlösung ein: Man misst in ein Becherglas 10 ccm Thiosulfatlösung aus der Bürette ab, setzt einige Tropfen Stärkelösung zu und lässt nun aus der Bürette Jodlösung bis zur ersten bleibenden Blaufärbung zufliessen. Die Titration wird mehrfach wiederholt bis zu annähernder Konstanz der verbrauchten Jodzahlen. Dann wird die Jodlösung nach vorheriger Berechnung soweit verdünnt, dass 1 ccm genau 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht. — Die Jodlösung ist ebenfalls wenig haltbar und muss häufig auf ihren Titer gegenüber dem Thiosulfat geprüft werden.

3. Stärkelösung. Eine haltbare Stärkelösung stellt man sich her, indem man 2,0 Amylum solubile mit 0,01 Quecksilberjodid und etwas Wasser verrührt und die trübe Flüssigkeit in ein Liter siedendes Wasser eingiesst. Die resultierende Lösung ist klar und lange Zeit haltbar.

4. 50 % Essigsäure.

5. 8fach verdünnte Schwefelsäure.

6. Reines pulverisiertes Calciumcarbonat.

Geräte:

1. Ein Liebigscher Kühler.
2. 2 Erlenmeyer-Kolben, 500—600 ccm.
3. 1 Peligot-Röhre, Stopfen, Glasröhren.
4. 1 entsprechendes Messgefäss für Urin.
5. 1 Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel, ca. 800—1000 ccm fassend.
6. 2 Messzylinder für einzelne ccm.
7. 2 Büretten.

Ausführung: Die Menge des zu verwendenden Urins richtet sich nach seinem Azetongehalt, über den man sich vorher mittels der Liebenschen Probe orientiert. Während man von normalem Urin $^1/_2$ Liter benötigt, wird man von Hunger- resp. Fieberharn 50—100 ccm, von diabetischem bei Azidose nur 20 ccm verwenden.

Um das Azeton im Destillat rein zu bekommen, ist eine mehrfache Destillation notwendig. Phenol (aus der Phenolschwefelsäure), Ammoniak, salpetrige Säure und Ameisensäure müssen zurückgehalten werden, da

diese Substanzen ebenfalls mit Jod reagieren und somit zu Fehlresultaten führen. — Zusatz von bestimmten Mengen von Essigsäure vor der 1. Destillation vermeidet die Spaltung der Phenolschwefelsäure. Schütteln des Destillats mit etwas Calciumcarbonat entfernt übergegangene salpetrige Säure und Ameisensäure. Das noch im Destillat vorhandene Ammoniak wird durch Zusatz von Schwefelsäure vor der 2. Destillation zurückgehalten.

A. Destillation. Der Gang der Analyse gestaltet sich folgendermaßen: Die abgemessene Urinmenge (alkalischer Urin muss schon vorher zur sauren Reaktion gebracht werden!) wird in den Destillationskolben gefüllt, mit 2 ccm 50 % Essigsäure auf je 100 ccm Urin versetzt (mehr Essigsäure würde das Phenol freimachen!) und event. bei geringer Menge mit destilliertem Wasser verdünnt; der Kolben wird an den Kühler angeschlossen. Die Vorlage (eine Destillationsflasche) wird soweit mit Wasser beschickt, dass die am Kühler angeschlossene Glasröhre gerade eintaucht; die Flasche steht in einem mit Eis gefüllten Gefäss. Nun wird erhitzt und beinahe bis zur Trockene destilliert. Das Destillat wird mit dem Wasser der Peligot-Röhre vereinigt, mit ca. 10 g Kalziumkarbonat geschüttelt und mit 1 ccm 8fach verdünnter Schwefelsäure versetzt. Als Vorlage bei dieser zweiten Destillation dient eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel von ca. 1 Liter Inhalt; auch an sie ist zur Vorsicht eine Peligotsche Röhre angeschlossen. Am besten macht man das Wasser der Vorlage mit Natronlauge schwach alkalisch, da so das Aceton besser zurückgehalten wird. Man destilliert nun wieder bis auf ca. $^1/_5$ ab. Der Inhalt der Peligot-Röhre wird in die Stöpselflasche übergefüllt und nachgespült.

B. Titration: Man setzt zum 2. Destillat einen Überschuss reiner Natronlauge zu (von der offizinellen 15 %igen Lauge ca. 20—30 ccm) und lässt nun aus der Bürette eine bestimmte Menge $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zufliessen. Hierauf schüttelt man $^1/_4$ Minute und lässt die Mischung weitere 15 Minuten stehen. Ist man nicht sicher, genügend Jodlösung zugesetzt zu haben, so kann man sich darüber nach dieser Zeit in folgender Weise vergewissern: Man lässt einige Tropfen reiner konzentrierter Salzsäure vom Rande aus zulaufen. Entsteht an der Einflussstelle eine rotbraune Färbung (Bildung von freiem Jod), so ist Jod im Überschuss vorhanden. Hatte man zu wenig Jod verwandt, so werden nun einige ccm Lauge, sowie nochmals eine abgemessene Menge von $^1/_{10}$ Jodlösung zugefügt, wieder geschüttelt und 5 Minuten gewartet. — Ist Jod im Überschuss vorhanden, so wird so lange Salzsäure zugesetzt, bis die Reaktion sauer, die ganze Flüssigkeit rotbraun gefärbt ist; die am Stopfen haftende Flüssigkeit ist vorher in die Flasche zu spritzen. Nunmehr lässt man aus der

Bürette so lange $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch gelb ist. Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung färbt jetzt braungrün. Bei weiterem, langsamem Thiosulfatzusatz wird die Mischung allmählich blau. Nun wird mit einzelnen Tropfen bis zum Verschwinden der blauen Farbe, resp. zur wasserhellen oder milchigweissen Färbung titriert. Diese muss 1 Minute bestehen bleiben. Jetzt liest man die Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlösung ab.

Berechnung. Man subtrahiert die verbrauchten ccm Thiosulfatlösung von den vorgelegten ccm Jodlösung. Jeder ccm der Differenz entspricht 0,967 mg Azeton.

Die gewonnenen Werte bestehen aus Azeton + Azetessigsäure.

Werte: Bei gemischter, d. h. kohlehydrathaltiger Kost, scheidet der normale Erwachsene in 24 Stunden im Durchschnitt nicht mehr als 20 mg aus. Erhebliche Mengen dagegen finden wir im Hunger resp. bei Kohlehydratkarenz. Die grössten Azetonmengen erhält man bei der diabetischen Azidose: bis zu 8 g pro die. — Man muss sich dabei stets daran erinnern, dass auch in der Atemluft grosse Mengen Azeton ausgeschieden werden.

Fehlerquellen: Ungenügende Kühlung und selbstverständlich die geringsten Undichtigkeiten des Apparates können grosse Fehler verursachen. Phenol, Ammoniak und die anderen störenden Substanzen lassen sich bei genauer Ausführung der Methode fernhalten. — Beständige Kontrolle der Normallösungen ist, wie oben erwähnt, notwendig. Nicht genügend fein verteilte Stärkelösung kann die Endreaktion undeutlich machen

Genauigkeit: Nach Geelmuyden[1]) hat man bei genauester Beobachtung der angegebenen Methode noch immer mit Verlusten von 5—6 % zu rechnen.

Merk[2]) gibt an, dass der Zusatz von Essigsäure vor der Destillation unzweckmäßig sei, da er den Übergang von flüchtigen jodoformbildenden Fettsäuren wie Propionsäure und Buttersäure begünstige. Ausserdem sei speziell bei Abdestillieren auf geringen Rückstand ein Übergehen von Phenol sehr wahrscheinlich. Eine Störung des Reaktionsablaufs durch Ammoniak sei nicht zu erwarten. — Diese Fehlerquellen lassen sich vermeiden durch eine von ihm beschriebene Methode, die ihrer Einfachheit halber im Folgenden wiedergegeben werden soll. Sie vermeidet auch den von Salkowski erwähnten Fehler, dass nämlich durch Ansäuern und protrahierte Destillation aus manchen Kohlehydraten Azeton abgespalten wird.

[1]) Geelmuyden. Über die Messingersche Methode zur Bestimmung des Azetons. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, Bd. 35, S. 503—516.

[2]) Merk, Quantitative Azetonbestimmung im Harn. Pharmaz. Zeitung 1905. Nr. 76 und 83.

Azetonbestimmung nach Merk[1].

Prinzip: Der Urin wird alkalisch gemacht, um flüchtige Fettsäuren zu neutralisieren und Phenole in Phenolate überzuführen. Nach Übersättigung mit Chlorkalzium oder Pottasche wird im Vakuum bei 50—60° abdestilliert. Das Destillat wird wie bei der vorhergehenden Methode behandelt (oder das ausgefallene Jodoform durch Wägung bestimmt).

Lösungen:

1. $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung
2. $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung
3. Stärkelösung

s. S. 82 u. 83.

Ferner in Substanz: Natriumkarbonat u. Chlorkalzium (oder Pottasche).

Geräte: Die für die vorige Methode beschriebenen Apparate, sowie ein Wasserbad, Wasserstrahlpumpe, evtl. die zur Gewichtsanalyse nötigen Geräte.

Ausführung: Die zu verwendende Menge richtet sich nach den im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Regeln.

50—250 ccm Urin werden in einem Destillationskolben von entsprechender Grösse mit Natriumkarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion und dann so lange mit Chlorkalzium (oder Pottasche) versetzt, bis sich ein zugesetztes Quantum nicht mehr löst. Dann wird der Kolben in ein Wasserbad getaucht, an den Kühler angeschlossen und der Peligotapparat mit der Wasserstrahlpumpe (resp. der vorgeschalteten Wulffschen Flasche) verbunden. Vorlage und womöglich auch die Peligotsche Röhre werden in Eis gekühlt (auch dem Kühlwasser des Kühlers ist Aufmerksamkeit zu schenken!). Die als Vorlage dienende Glasstöpselflasche (ca. 500 g) beschickt man mit destilliertem Wasser, das mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht wird. Nun erhitzt man das Wasserbad auf 50—60°, erhält es auf dieser Temperatur und evakuiert (nicht zu stark!). Nachdem ungefähr 20—50 ccm übergegangen sind, stellt man vorsichtig den normalen Druck wieder her und bricht die Destillation ab.

Das Destillat wird entweder behandelt wie bei der Huppert-Messingerschen Methode oder das ausgefallene Jodoform wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser gründlich gewaschen und nach Trocknung (nicht über 40°!) bei Zimmertemperatur gewogen.

Berechnung: Bei Titration siehe Huppert-Messingersche Methode. Bei Wägung entspricht 1 g Jodoform 0,1479 g Azeton.

Kritik der Methode: Die Merksche Bestimmung ergibt höhere und wohl richtigere Azetonwerte. Die Titration wird dabei der umständlicheren Wägung vorzuziehen sein.

[1] Merk, Quantitative Azetonbestimmung im Harn. Pharmaz.Zeitung 1905. Nr. 76 u. 83.

Getrennte Bestimmung von Azeton und Azetessigsäure nach Embden und Schliep.

Prinzip: Das im Urin vorhandene präformierte Azeton wird im Vakuum bei 30—35° abdestilliert, wobei die Azetessigsäure (grösstenteils) ungespalten zurückbleibt. In einer weiteren Portion wird das Gesamtazeton (plus Azetessigsäure!) nach Merk oder nach Huppert-Messinger bestimmt und aus der Differenz die Azetessigsäure berechnet.

Lösungen: Die zur Azetonbestimmung nach Huppert-Messinger nötigen Lösungen.

Geräte: Vakuumdestillationskolben, ca. 1 Liter Inhalt; Wasserstrahlpumpe; Liebigscher Kühler; Wasserbad; die zur Huppert-Messingerschen Methode gehörigen Geräte.

Ausführung: Eine entsprechende Menge Harn (s. S. 83) wird in einem Vakuumdestillationskolben von ca. 1 Liter Inhalt mit 100—200 ccm Wasser verdünnt. Dann wird der Kolben an einen Kühler angeschlossen; als Vorlage benützt man eine Glasstöpselflasche, die noch mit einer kräftigen Peligot-Röhre in Verbindung steht. Beide sind mit destilliertem Wasser beschickt und mit Eis gekühlt; an die Peligot-Röhre ist die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Am besten versieht man den Gummistopfen des Destillationskolbens mit doppelter Bohrung. Die eine enthält die zum Kühler führende Röhre, während die andere eine Kapillare aufnimmt, deren ausgezogenes Ende den Boden des Kolbens fast erreicht; das äussere Ende der Kapillare ist mit Gummischlauch und Quetschhahn armiert und erlaubt während der Vakuumdestillation zur Verhinderung des Stossens einen schwachen Luftstrom einzuleiten (s. S. 44). — Der an den Kühler angeschlossene Destillationskolben steht in einem Wasserbad, das nun auf 30—35° erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten wird (bei höherer Temperatur zersetzt sich die Azetessigsäure). Gleichzeitig wird mittels der Saugpumpe maximal evakuiert und nun 30—35 Minuten lang destilliert; es sollen 50—60 ccm übergehen. — Nach diesem Zeitpunkt wird langsam der normale Druck wiederhergestellt und das gewonnene Destillat einer weiteren Destillation nach Merk oder Huppert-Messinger unterworfen und dann auf dem geschilderten Wege das Azeton bestimmt: Präformiertes Azeton.

Dann wird in einer gleichen Harnmenge Azeton plus Azetessigsäure nach dem Merkschen oder Huppert-Messingerschen Verfahren festgestellt: Gesamtazeton.

Man kann auch den Destillationsrückstand der ersten Bestimmung

einer nochmaligen Vakuumdestillation bei 50—60° unterwerfen: Azeton aus Azetessigsäure.

Berechnung: Das aus der Azetessigsäure stammende Azeton wird entweder als Differenz von präformiertem und Gesamt-Azeton berechnet oder der Wert durch Weiterverarbeitung des Destillationsrückstands gewonnen. 58,06 Teile Azeton entsprechen 102,06 Teilen Azetessigsäure. — Gewöhnlich wird übrigens die Azetessigsäure als »Azeton aus Azetessigsäure« angegeben.

Werte: Nach Embden und Schlieps Untersuchungen ist meistens mehr als $^3/_4$ der Gesamtazetonmenge im frischen Urin als Azetessigsäure enthalten. Doch sind diese Verhältniszahlen, ebenso wie die absoluten Werte, sehr schwankend.

Kritik der Methode: Man muss sich darüber klar sein, dass diese Methode wegen der raschen Zersetzlichkeit der Azetessigsäure kein ganz exaktes Resultat liefern kann. Immer wird sich bei der Destillation etwas Azeton aus Azetessigsäure abspalten. Es sind also die für präformiertes Azeton gefundenen Werte nur als Maximal-, die für Azetessigsäure als Minimalwerte zu betrachten.

Bestimmung der β-Oxybuttersäure nach Magnus-Levy[1]).

Prinzip: Die Oxybuttersäure wird im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen; der nach dem Abdunsten des Äthers zurückbleibende sirupöse Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen (dabei scheidet sich die Hippursäure in öligen Tropfen) aus und die gelöste Oxybuttersäure polarimetrisch bestimmt (eventuell als α-Krotonsäure nachgewiesen, oder rein dargestellt). Im Urin werden die Farbstoffe (zum grössten Teil wenigstens) durch Ammonsulfat und Schwefelsäure ausgefällt.

Lösungen: 20% Schwefelsäure. Ammoniumsulfat in Substanz. Kieselguhr.

Geräte: Ein Ätherextraktionsapparat für Flüssigkeiten[2]) (Abb. 15). Polarisationsapparat.

Ausführung: Die Menge des zu extrahierenden Urins wähle man beim ersten Male nicht zu gering, am besten 500 ccm. Für weitere Be-

---

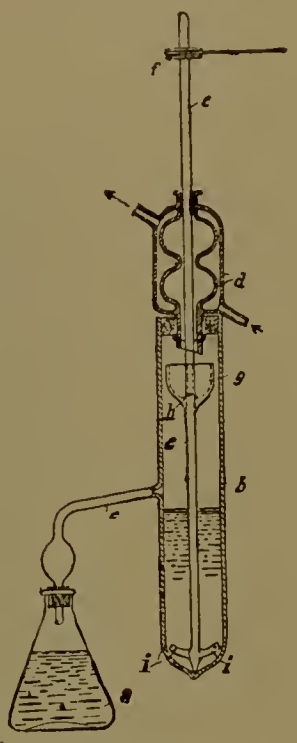
[1]) Magnus-Levy, Untersuchungen über die Azidosis. Arch. f. exp. Path. und Pharm. 1901, Bd. 45, S. 389. — Ders., Die Azetonkörper, Ergebnisse der Inn. Med. u. Kinderheilk. 1908, Bd. 1, S. 414.

[2]) Hat man mehrere Bestimmungen zu machen, so empfiehlt sich der in der Abbildung 16 wiedergegebene Apparat.

stimmungen an demselben Patienten kann man bei gefundenen hohen Oxybuttersäurewerten geringere Urinmengen in Verwendung ziehen.

Der frische Urin wird auf je 100 ccm mit 30—40 g Ammonsulfat und 10—15 ccm 20%igen Schwefelsäure versetzt und sofort in das Extraktionsgefäss übergeführt. Für die Dauer der Ausätherung ist keine bestimmte Zeit anzugeben. Man muss in jedem einzelnen Falle die Beendigung der Extraktion kontrollieren. Je nach der Stärke des Ätherstromes sind 24, 48 oder 72 Stunden notwendig [1]). Man giesst nach je 24 Stunden den Äther aus dem Kölbchen [2]) durch ein trockenes Filter in eine jeweils neue Porzellanschale oder ein Becherglas ab und überlässt den Äther der freiwilligen Verdunstung. Ein Erhitzen auf dem Wasserbad, wie es Geelmuyden angibt, ist besser zu unterlassen. Der Ätherrückstand besteht aus einem Syrup, der meistens Krystalle von Hippursäure enthält. Man setze 8—16 ccm Wasser hinzu, wodurch eine Trübung oder eine ölige Fällung entsteht, die sich in 12—24 Stunden zum Teil krystallinisch absetzt. Davon wird in einen kleinen Maßzylinder abgegossen, mit möglichst wenig Wasser quantitativ nachgespült und auf 10 höchstens 20 ccm genau aufgefüllt. Zur Klärung wird eine kleine Messerspitze Kieselguhr zugegeben und durch ein dichtes Filter — eventuell unter Zurückgiessen der ersten trüb durchlaufenden Portionen — filtriert und daran die polarimetrische Bestimmung angeschlossen. — Wenn der Äther der 2. oder 3. Extraktion nur noch einen ganz geringen Rückstand hinterlässt, und keine wesentliche Linksdrehung mehr zeigt, wird die Extraktion abgebrochen. Das ist meist nach zweimal, seltener nach dreimal 24 Stunden, in den seltensten Fällen auch dann noch nicht der Fall. Unter allen Umständen muss die Vollständigkeit der Extraktion auf diese Art jedesmal kontrolliert werden.

Abb. 15.



Ätherextraktionsapparat für Flüssigkeiten nach Lindt.

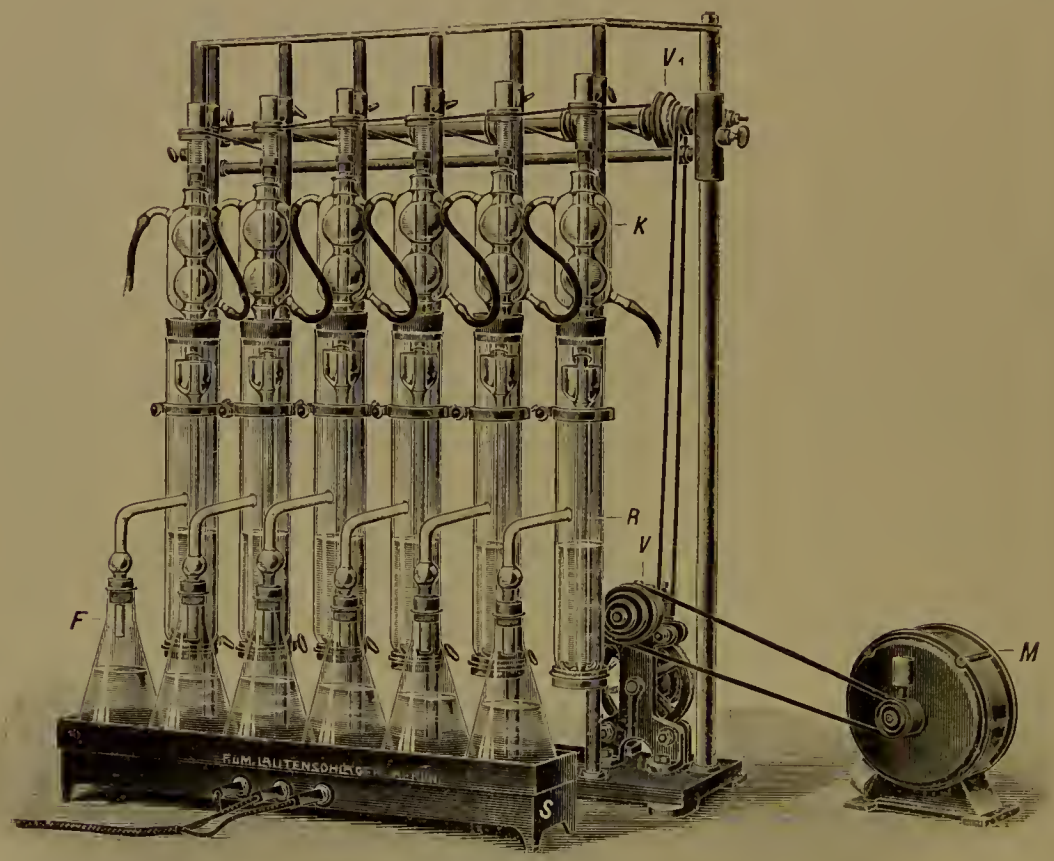
a = Ätherkolben.
b = Extraktionsgefäss.
c = Verbindungsrohr.
d = Kühler.
e = Rührer.
f = Übertragungsrolle.
g = Äthertrichter.
h = Abflussöffnung des Trichters.
i i = Ausflussöffnungen der Spindel.

[1]) Bei Verwendung des Lindtschen Apparats genügen 8—12 Stunden; es wird dann das Gesamtextrakt weiter verarbeitet.

[2]) Sammelt sich, was namentlich bei der Verarbeitung grosser Urinmengen der Fall ist, in dem Ätherkölbchen eine braune Schmiere unter dem Äther an, so wird der Äther davon abgegossen. Der braune Sirup enthält Hippursäure u. a., die in dem relativ geringen Äthervolumen nicht gelöst bleiben. Da etwas Oxybuttersäure eingeschlossen bleiben kann, so löst man den Sirup in wenig Wasser und gibt dieses in das Extraktionsgefäss zum Urin zurück.

Die auf diese schonende Weise gewonnenen wässrigen Lösungen der ätherlöslichen Säuren sind vollständig klar und infolge des Unterlassens jeder Erwärmung trotz des geringen Volumens meist so wenig gefärbt, dass sie sofort im 2-Dezimeterrohr polarisiert werden können. Man erhält verhältnismäßig bedeutende Ausschläge und kann selbst kleine Mengen mit ziemlicher Sicherheit bestimmen.

Abb. 16.



Ätherextraktionsapparat nach Lindt[1].

M = Motor. F = Ätherflasche. R = Extraktionsgefäss. V V_1 = Transmission. K = Kühler.

Es ist für gewisse Zwecke empfohlen worden, die zuletzt erhaltene wässrige Lösung mit basisch essigsaurem Blei zu versetzen und sie nach der Filtration zu entbleien und dann erst zu polarisieren. Soweit dabei eine Entfärbung beabsichtigt ist, ist dieser Zweck bei dem schonenden Verfahren kaum je nötig[2]. Soweit beabsichtigt ist, andere Säuren (namentlich etwaige linksdrehende) zu entfernen, hat dieses Vorgehen den Nachteil, dass

[1] Der Apparat ist zu beziehen von Lautenschläger, Frankfurt a. M.

[2] Wo sie doch erwünscht ist, schüttle man die wässrige Lösung mit einigen Körnchen Bleikarbonat und leite dann H_2S ein. Man bringt damit nichts Neues in die Lösung hinein und kann gut entfärben.

man grosse Mengen Essigsäure hineinbringt, die die spätere Reindarstellung der Oxybuttersäure durch Krystallisation unmöglich machen und selbst die Darstellung der Krotonsäure sehr erschweren.

Berechnung: Die spezifische Drehung der Oxybuttersäure ist nach Magnus-Levy

$$a_D = -24{,}12^0$$

die des oxybuttersauren Natrons

$$a_D = -14{,}35^0$$

bei Temperaturen von 17—22° und in Konzentrationen unterhalb 12%.

Werte: Im Harne des gemischt ernährten, gesunden Menschen findet sich nie Oxybuttersäure. Bei völligem Hunger und bei Kohlehydratkarenz scheidet der normale Mensch Oxybuttersäure aus und zwar Mengen bis zu 20 g pro die. Die höchsten Werte findet man beim Diabetes mellitus, wo Ausscheidungen zu 50 g, im Koma sowie bei erheblicher Ausschwemmung durch Natrondarreichung bis zu ca. 100 g pro die vorkommen. — Es soll an dieser Stelle besonders betont werden, dass kein bestimmtes Verhältnis zwischen Azeton und Oxybuttersäureausscheidung besteht. Dagegen ist es sehr wesentlich zu wissen, dass schon neben geringen Azetonmengen (vereinzelten Dezigrammen) Oxybuttersäure grammweise aufzufinden ist.

Kritik der Methode: Eine geringe Unvollständigkeit der Extraktion wird wohl nicht zu vermeiden sein; immerhin aber gibt die Methode genauere Resultate als die einfache Ätherausschüttelung.

Kalium- (und Natrium-) bestimmung nach Autenrieth und Bernheim[1]).

Prinzip: Durch Natriumkobaltinitrit wird Kalium in geringsten Mengen quantitativ ausgefällt, während keines von den andern Harnsalzen damit reagiert. Das Kalium des ausfallenden »Kobaltgelb« wird in das überchlorigsaure Salz ($KClO_4$) übergeführt und als solches gewogen.

Lösungen:

1. Kobaltreagens: Herstellung nach Erdmann[2]): »30,0 krystallisiertes Kobaltnitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung (entsprechend 50,0 Natrium nitrosum) gemischt und 10 ccm Eisessig zugegeben. Nach einigen Sekunden beginnt eine lebhafte Entwicklung von farblosem Stickoxydgas und das Kobalt

[1]) Autenrieth und Bernheim, Einfache Methode der Bestimmung des Kaliums im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1902, Bd. 37, S. 29.

[2]) cit. nach Autenrieth und Bernheim l. c.

geht in die 3 wertige Form über, was sich an der Farbenänderung der Lösung erkennen lässt. Da das käufliche Natriumnitrit meist eine Spur Kali enthält, setzt das Reagens beim Stehen über Nacht gewöhnlich ein wenig eines gelben Niederschlags ab, von dem dann abfiltriert wird. Die so erhaltene 15 fach normale Lösung kann zum Verbrauch verdünnt werden.« Die Lösung hält sich mindestens 3 Wochen unverändert.

2. Acidum perchloricum 18% (von Merk zu beziehen).

3. 96% Alkohol, 0,2% Acid. perchloric. enthaltend.

Geräte: Trockenschrank, Platintiegel, Goochtiegel, sowie die zur Gewichtsanalyse nötigen Apparate.

Ausführung: Man versetzt 50 ccm des filtrierten Harns mit 6 bis 10 ccm des nicht verdünnten Kobaltreagens, schüttelt gut durch und lässt 6 bis 8 Stunden, am besten über Nacht, absitzen, dann bringt man den entstandenen Niederschlag von »Kobaltgelb« auf ein nicht zu kleines, aschefreies Filter, spült ihn mit 40 bis 60 ccm kalten Wassers, das mit einigen Kubikzentimeter Kobaltreagens versetzt ist, ab und trocknet ihn im Luftbad bei 110—120°. Ein vollständiges Auswaschen des gelben Niederschlags ist nicht nötig, da er ja als solcher nicht zur Wägung gelangt. Den trockenen Niederschlag löst man möglichst vollständig vom Filter los, was durch Aneinanderreiben der Filterflächen oder mit Hilfe einer Federfahne meist leicht gelingt, bringt ihn in eine flache Porzellanschale, verascht das Filter im Platintiegel oder auf einem Platindeckel, zieht die Asche mit heissem Wasser aus und bringt die filtrierte Lösung zum Niedersehlag; nun lässt man tropfenweise etwa 10 ccm einer 25%igen Salzsäure zufliessen und erhitzt das Schälchen gelinde auf dem Wasserbade. Hierbei geht der Niederschlag mit tiefblauer Farbe in Lösung. Die Salzsäure muss allmählich, und in kleinen Portionen zum Niederschlag gebracht, ebenso darf nur gelinde erwärmt werden, weil während des Lösungsvorgangs meist ein starkes Aufschäumen eintritt, und infolgedessen bei unvorsichtigem Arbeiten durch Herausspritzen von Flüssigkeit leicht ein Verlust an Substanz eintreten könnte. Um ein Verspritzen bei der Zersetzung des Nitrits durch Salzsäure sicher zu vermeiden, bedeckt man das Porzellanschälchen am besten mit einem Uhrglas. Die erhaltene blaue, salzsaure Lösung dampft man auf dem Wasserbad zur staubigen Trockne ein, übergiesst den Rückstand mit etwas Wasser, dann mit 10 ccm einer 18%igen Überchlorsäure, rührt gut durch, dampft wiederum auf dem Wasserbad ein und erhitzt darauf noch solange, bis reichlich weisse Nebel von Überchlorsäure auftreten und der Rückstand staubtrocken ist. Das trockene Gemenge der Perchlorate wird alsdann nach einer von Wense angegebenen Vorschrift mit etwa 10 ccm eines 96%igen Alkohols, der 0,2% Überchlorsäure

enthält, gut durchgerührt. Die Perchlorate von Natrium und Kobalt gehen hierbei in Lösung, während das Kaliumperchlorat (ClO_4K) ungelöst bleibt; dieses wird in einem Goochtiegel, dessen Asbestpolster eine nicht zu dünne Schicht bilden darf, gesammelt, erst mit einigen Kubikzentimetern überchlorsäurehaltigen Alkohol, dann aber mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Äther solange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats beim Eindunsten im Uhrschälchen kaum einen Rückstand mehr zurücklässt. Der Goochtiegel mit dem Kaliumperchlorat wird schliesslich im Luftbad bei 120—130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Berechnung: 138,6 Teile des gewogenen Kaliumperchlorats entsprechen 39,15 Kalium oder 94,3 Teilen Kaliumoxyd. — Den Natriumgehalt ermittelt man in folgender Weise: Man bestimmt, am besten aus der Asche, den Gesamtchlorgehalt als Chlor, zieht davon die für das gefundene Kalium zu verbrauchende Chlormenge ab, berechnet den Chlorrest als Chlornatrium und daraus das Natrium oder Natriumoxyd.

Werte: Sie sind abhängig von der Nahrung und etwa bestehender Azidose.

Fehlerquellen: Ammoniumsalze, die durch das Kobaltreagens ebenfalls ausgefällt werden, stören das Resultat nicht, da das zum Schluss entstehende Ammoniumperchlorat sich im Alkohol löst.

Genauigkeit: Nach den Angaben der Autoren ist die Genauigkeit eine gute.

Kalzium und Magnesium, Gewichtsanalyse.

Prinzip: Der Harn (resp. die Veraschungsflüssigkeit nach Neumann) wird in essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammonium ausgefällt, der oxalsaure Kalk geglüht und als Kalziumoxyd gewogen. Das Filtrat des oxalsauren Kalks wird ammoniakalisch gemacht, das Magnesium mit Natriumphosphat als Tripelphosphat niedergeschlagen und nach Glühen als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Formel:

$$Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2(COO)_2 = 3\,Ca(COO)_2 + 2\,(NH_4)_3PO_4.$$

$$Ca(COO)_2 + O = CaO + 2\,CO_2.$$

$$MgHPO_4 + NH_3 + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4 + Na_2HPO_4.$$

$$2\,MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Lösungen:

1. Ammoniumoxalatlösung 10 %.
2. Ammonzitratlösung 10 %.

3. Dinatriumphosphatlösung 10 %.
4. 2,5 % Ammoniaklösung (je nach der Konzentration des vorhandenen Ammoniaks zu verdünnen).
5. Salpetersäure 20 %.

Geräte: Die zur Gewichtsanalyse nötigen Apparate: Platintiegel, Exsikkator, aschefreie Filter. — Wasserbad.

Ausführung: A. Kalzium: 200 ccm saurer (unzersetzter!) Harn resp. die aus derselben Urinmenge nach Neumann hergestellte und mit starkem Ammoniak neutralisierte Asche wird in ein Becherglas von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt gefüllt. Nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure fügt man einen Überschuss von Ammoniumoxalatlösung hinzu (ca. 50 ccm genügen), setzt das Becherglas aufs Wasserbad und erhitzt. Der allmählich ausfallende Niederschlag setzt sich im Verlauf einiger Stunden (auf dem Wasserbad belassen!) zu Boden. Nun wird durch ein aschefreies Filter sorgfältig abfiltriert, wobei man anfangs den Niederschlag nicht aufrührt. Dann wird der Niederschlag mit heissem Wasser aufgerührt und wieder absitzen gelassen, worauf man das überstehende Wasser abfiltriert. Dies wird 2—3 mal wiederholt und dann erst der Niederschlag sorgfältig, event. mit dem Gummiwischer aufs Filter gebracht. Nach mehrmaligem Nachwaschen mit heissem Wasser wird der Niederschlag ausgewaschen, samt dem Filter in einem vorher gewogenen Platintiegel noch feucht verbrannt. Zu diesem Zwecke erhitzt man den zu $^2/_3$ bedeckten Tiegel im Gebläse ganz allmählich mit schwacher Flamme[1]), bis das Filter langsam verkohlt ist. Sobald sich das Filter entzündet, entfernt man den Brenner und stellt sie erst dann wieder unter, wenn die Filterflamme erloschen ist. Entzündet sich bei stärkerem Erhitzen das verkohlte Filter, resp. seine Verbrennungsgase an der Tiegelmündung nicht mehr, dann erhitzt man den unbedeckten Tiegel mit vollem Gebläse, bis der Niederschlag völlig weiss geworden ist. Nach Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Glühen und Wägung werden bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

B. Magnesium: Das Filtrat samt dem zum Auswaschen des Kalziumniederschlags verbrauchten Wasser wird in ein Becherglas von entsprechendem Inhalt übergespült (resp. schon vorher direkt in ein solches filtriert). Nun wird auf dem Wasserbad auf ca. 200—250 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zusatz einiger ccm Ammoniumzitratlösung wird mit Natriumphosphat in reichlicher Menge (ca. 50 ccm) ausgefällt. — Da im Urin vorher

[1]) Leuchtende Flamme ist jedoch zu vermeiden, da sonst der Platintiegel durch Bildung von Kohlenplatinverbindung leiden kann.

reichlich Phosphate vorhanden sind, so tritt häufig schon beim Ammoniakzusatz eine Trübung durch Tripelphosphat auf; nach dem Zusatz des Phosphats entsteht allmählich ein Niederschlag, dessen quantitatives Ausfallen und Absetzen man durch Erwärmen auf dem Wasserbad befördert. Nach 12 Stunden filtriert man durch ein aschefreies Filter ab und bringt den an der Glaswand ziemlich fest haftenden Niederschlag mit Hilfe des Gummiwischers aufs Filter. Mit 2,5 % Ammoniaklösung wird mehrmals nachgewaschen und das Filter in der Wärme getrocknet. Dann verascht man in der Weise, wie oben beim Kalzium beschrieben, vorsichtig das Filter und glüht im Gebläse, bis der Niedersehlag grauweiss geworden ist. Nach kurzem Erkalten fügt man 2 Tropfen 20 % Salpetersäure zu, erhitzt erst schwach und dann mit voller Stärke, bis der Niederschlag schön weiss ist. Nun wird nach Erkalten im Exsikkator gewogen und dies ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz wiederholt.

Berechnung: Kalzium und Magnesium werden meist als Oxyde angegeben: CaO und MgO. Daher bedarf es für das Kalzium keiner weiteren Umrechnung. 222,72 Teile Magnesiumpyrophosphat entsprechen 80,72 Teilen MgO.

Werte: In der 24stündigen Urinmenge des Erwachsenen sind enthalten: 0,2—0,35 g CaO und 0,15—0,4 g MgO. Die Ausscheidung ist abhängig von der Aufnahme.

Fehlerquellen: Bei Verwendung frisehen Urins und genauer Befolgung der Vorschriften sind wesentliche Fehlerquellen nieht zu befürchten.

Genauigkeit: Die Methode arbeitet, besonders im vorher veraschten Urin, sehr genau.

Kalzium und Magnesium, titrimetrische Bestimmung.

A. Kalzium.

Prinzip: Der nach der vorigen Methode gewonnene Glührückstand (von Kalziumoxyd oder einer Mischung von Kalziumoxyd und Kalziumkarbonat) wird in Salzsäure von bekannter Konzentration gelöst, der Säureübersehuss zurücktitriert.

Formel:

$$CaO + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O$$
$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

Lösungen:

1. $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, enthaltend 3,646 g HCl im Liter.
2. $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, enthaltend 4,006 g NaOH im Liter.
3. $^1/_{00}$ wässrige Lösung von Methylorange.

Geräte: 2 Büretten à 50 ccm.

Ausführung: Der Kalk wird entsprechend der vorhergehenden Bestimmungsmethode als Oxalat gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen und geglüht, wie dort angegeben. Dann bringt man ihn in ein Becherglas und spritzt den Tiegel sorgfältig nach. Aus einer Bürette lässt man nun 25 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zufliessen und erwärmt schwach, bis der Niederschlag in Lösung geht; event. lässt man eine zeitlang stehen, bis dies eingetreten ist. Dabei entweicht Kohlensäure, falls die Asche nicht aus reinem Kalziumoxyd bestand. Die Lösung wird sodann mit 2—3 Tropfen Methylorangelösung versetzt und der Überschuss an Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge zurücktitriert (bis zur Gelbfärbung).

Berechnung: Man zieht von den zuerst zugegebenen ccm Salzsäure die zur Titration verbrauchten ccm Natronlauge ab. Der Rest der Salzsäure ist zur Bildung von $CaCl_2$ verbraucht. Jeder ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure entspricht dabei 0,0928 g CaO.

Werte: s. gewichtsanalytische Methode.

Genauigkeit der Methode: Die gewichtsanalytische Bestimmung ist genauer. Doch gibt auch die Titration hinreichend exakte Resultate.

B. Magnesium.

Prinzip: Der Tripelphosphatniederschlag wird in Essigsäure gelöst und der Phosphorsäuregehalt der Lösung mittels der Uranmethode bestimmt.

Formel:

$$MgNH_4PO_4 + CH_3COOH = MgHPO_4 + CH_3COONH_4.$$

Weiter s. S. 100.

Lösungen und Geräte: Die zur Phosphorsäurebestimmung nach Pinkus-Neubauer gehörigen (S. 100).

Ausführung: Der Tripelphosphatniederschlag wird wie bei der gewichtsanalytischen Methode hergestellt und filtriert. Nach sorgfältigem Waschen mit 2,5 % Ammoniaklösung durchbohrt man das Filter und spritzt den Niederschlag mit destilliertem Wasser quantitativ in ein Becherglas (ca. 300 ccm Inhalt). Nun wird verdünnte Essigsäure bis zur völligen Lösung zugesetzt und eine Phosphorsäurebestimmung nach Pinkus-Neubauer ausgeführt; s. S. 100.

Berechnung: Die nach der Uranmethode berechnete Phosphorsäure mit 0,5676 multipliziert ergibt die im Niederschlag enthaltene Menge MgO.

Werte: s. gewichtsanalytische Methode.

Genauigkeit: Auch hier ist die Wägung genauer als die Titration.

Chlorbestimmung nach Volhard[1])-Falck[2]) [Modifikation von Arnold[3])].

Prinzip: In dem durch Salpetersäure angesäuerten Urin werden die Chloride mit einem Überschuss von Silbernitratlösung ausgefällt und das Silbernitrat mit Rhodanammonium zurücktitriert. Indikator: Eisenammoniakalaun.

Formeln:

1. $NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$.
2. $AgNO_3 + NH_4CNS = AgCNS + NH_4NO_3$.
3. $Fe^2(SO_4)^3 + 6\,NH_4CNS = Fe^2(CNS)^6 + 3\,(NH_4)^2SO_4$.

Lösungen:

1. $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung. Herstellung: 16,994 Argentum nitricum fusum (womöglich nochmals vorsichtig umgeschmolzen) werden in einem Litermesskolben in destilliertem Wasser gelöst und dann bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in dunkler Flasche aufzubewahren.
2. $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung. Herstellung: Man löst ca. 8 g Ammonium rhodanatum purissimum in 1 Liter destillierten Wassers. Durch Titration mit der $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung ermittelt man den genauen Rhodangehalt der Lösung und verdünnt dann die Rhodanammoniumlösung so weit, dass 1 ccm genau 1 ccm der $^1/_{10}$ Silberlösung entspricht.
3. Kalt gesättigte Lösung von Eisenammoniakalaun (Ferrid-Ammonium sulfuricum).
4. Konzentrierte Salpetersäure (chlorfrei!)
5. Konzentrierte Kaliumpermanganatlösung.

---

[1]) Volhard, Die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maßanalyse. Liebigs Annal. d. Chem. 1878 Bd. 190, S. 1—61.

[2]) Falck, Über die Chlorbestimmung im Urin. Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1875, VIII, S. 12—14.

[3]) Arnold, Kurze Methode zur Bestimmung der Chloride im norm. und pathol. Harn. Pflügers Archiv 1885, Bd. 35, S. 541—557.

Geräte: Eine Pipette zu 2 ccm, eine Pipette zu 10 ccm, ein Messkölbchen zu 50 ccm, ein Messkölbchen zu 100 ccm, zwei Büretten zu 50 ccm, ein Becherglas von ca. $^1/_4$ Liter Inhalt, Trichter und Faltenfilter.

Ausführung: Mittels einer Pipette werden 10 ccm des zu untersuchenden Urins in ein 100 ccm Messkölbchen abgemessen und mit 4—5 ccm konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Hierauf fügt man 2 ccm Eisenammoniakalaun und 3—4 Tropfen Permanganatlösung zu. Nach Umschütteln wird der Urin hellgelb; andernfalls wird noch so lange tropfenweise Permanganat zugesetzt, bis nach Umschwenken hellgelbe Farbe auftritt. Nun lässt man unter Umschütteln $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung einfliessen, bis kein Chlorsilber mehr ausfällt. — Man erkennt dies am besten, wenn man einen Tropfen an der Wand des ruhig stehenden Kölbchens zufliessen lässt. — Sodann wird bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert (man filtriert ab, weil sich das Chlorsilber in geringem Maße mit Rhodan umsetzt). 50 ccm des Filtrats füllt man mit Pipette in ein Becherglas von ca. $^1/_4$ Liter Inhalt und titriert nun mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung. Zuerst fällt das überschüssige Silbernitrat als weisses Rhodansilber aus. In dem Moment, wo kein Silbernitrat mehr vorhanden ist, bildet sich Rhodaneisen, das durch Rotfärbung der Flüssigkeit das Ende der Reaktion anzeigt. Die erste geringe, nach Umschütteln einige Minuten bestehende Rotfärbung ist maßgebend.

Berechnung: Man liest die Anzahl der verbrauchten ccm Rhodanammoniumlösung ab, multipliziert sie mit 2 (man hatte nur die Hälfte der Flüssigkeit zur Titration verwandt) und zieht die erhaltene Zahl von der Zahl der angewandten ccm Silberlösung ab. Der Rest an Silberlösung ist zur Bildung von Chlorsilber verbraucht. Jeder ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung des Restes entspricht

0,00355 g Cl oder 0,00585 g NaCl.

Werte: Der Kulturmensch scheidet bei gemischter Kost durchschnittlich 14—15 g Kochsalz pro Tag im Urin aus. Kochsalzarme Diät bewirkt entsprechende Verminderung der Kochsalzausfuhr. Niedere Kochsalzwerte finden wir ferner bei akuten Infektionskrankheiten (speziell z. B. Pneumonie) und Nierenerkrankungen, wobei Kochsalz im Körper retiniert wird.

Fehlerquellen: Für den normalen frischen menschlichen Urin sind wesentliche Fehlerquellen nicht bekannt. Die geringen, physiologisch im Urin vorhandenen Mengen von Rhodan kommen praktisch kaum in Betracht. — Eiweiss in geringen Mengen, Zucker, Gallenbestandteile stören

den Ablauf der Reaktion nicht; nur bei hohem Eiweissgehalt ist vorher zu enteiweissen. — Bei Jod- respektive Bromdarreichung fallen die Werte durch Bildung der entsprechenden Silberverbindungen aus den Jodiden resp. Bromiden des Urins zu hoch aus[1]). — Hat der Urin schon mehrere Tage gestanden, so enthält er meist salpetrige Säure[2]), die durch Oxydation von Rhodanammonium die Bestimmung stören kann. In diesem Fall wird der Urin mit Salpetersäure angesäuert und $^1/_2$ Stunde ein Luftstrom durchgeleitet.

Genauigkeit der Methode: Die Methode gibt unter den genannten Voraussetzungen genaue Resultate. Ganz exakt sind sie, wenn statt des Urins der Aschenextrakt verwandt wird.

Chlorbestimmung nach Mohr.

Prinzip: Das Chlor wird durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt. Hat man vorher neutrales chromsaures Kali zugesetzt, so wird sich in dem Moment, wo alles Chlor an Silber gebunden ist, Chromsilber bilden und durch seine rote Farbe die Endreaktion anzeigen.

Formel:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$
$$K_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3.$$

Lösungen:

1. $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung: Herstellung s. vorhergehende Bestimmung.
2. Konzentrierte Lösung von neutralem Kaliumchromat.

Geräte: 1 Pipette 10 ccm. 1 Bürette 50 ccm.

Ausführung: In ein Becherglas von ca. 150 ccm Inhalt werden 10 ccm Urin abgemessen und nach Zusatz von 10—15 Tropfen Kaliumchromatlösung auf ca. 80—100 ccm verdünnt. Hierauf lässt man aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normalsilberlösung zufliessen. Anfangs, solange eine deutliche Zunahme des Niederschlags zu beobachten ist, lässt man rascher einlaufen. Sobald die an der Einflussstelle auftretende Rotfärbung nur noch langsam verschwindet, darf man nur mehr tropfenweise titrieren.

---

[1]) Brom- und Jodsalze werden nach Salkowski (zit. aus Neubauer und Vogel. Analyse des Harns 1898, S. 713) entfernt, indem man den Aschenauszug oder auch den Urin mit Schwefelsäure sowie einigen Tropfen einer Kaliumnitritlösung versetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelt. Dann wird mit Natriumkarbonat neutralisiert und wie oben weiterbehandelt.

[2]) Salpetrige Säure wird im Urin nachgewiesen, indem man eine Probe Harn mit etwas Salpetersäure und Eisenammoniakalaun versetzt. Entsteht beim Zusatz eines Tropfens Rhodanlösung keine Rotfärbung, so ist salpetrige Säure vorhanden.

Die erste, nach längerem Umschütteln bestehende Rotfärbung zeigt das Ende der Titration an.

Berechnung: Jeder ccm verbrauchter $^1/_{10}$ Normalsilberlösung entspricht

0,00355 g Chlor oder 0,00585 g Chlornatrium.

Genauigkeit der Methode: Im Urin ergibt das Verfahren nur Annäherungswerte, da auch andere Substanzen, ausser Chlor, das Silbernitrat vor dem Chrom zu binden vermögen. Man kann dafür eine empirische Korrektur anbringen, indem man von den verbrauchten ccm Silberlösung 1 ccm abzieht und aus dem Rest erst das Chlor berechnet. Bedeutend genauer werden die Resultate, wenn die Methode an der neutralisierten Aschelösung ausgeführt wird.

Phosphorsäurebestimmung nach Pinkus[1])-Neubauer[2]).

Prinzip: Versetzt man ein wasserlösliches phosphorsaures Salz in heisser Lösung bei Anwesenheit freier Essigsäure mit einer Lösung von Uranylacetat, so entsteht sofort eine quantitative Fällung von Uranylphosphat. Überschuss von Uranylacetat ist zu erkennen an einer Tüpfelreaktion mit Ferrozyankalium: Endreaktion. — Der Essigsäurezusatz hat den Zweck, alle Phosphate in Diphosphate überzuführen.

Formel:

$$PO_4\begin{cases}H\\Na_2\end{cases} + UrO_2(CH_3COO)_2 = PO_4\begin{cases}H\\UrO_2\end{cases} + 2\,CH_3COONa$$

Lösungen:

1. Lösung von Natriumammoniumphosphat, entsprechend 5,0 P_2O_5 im Liter. Dem entsprechen nach den Molekulargewichten 14,718 g. Man hat also diese Menge in Wasser zu lösen und auf 1 Liter aufzufüllen.
2. Lösung von Uranylazetat, entsprechend 5,0 P_2O_5 im Liter. Man löst ca. 35,0 reines Uranylazetat unter Zusatz von etwas Essigsäure zu 1 Liter mit destilliertem Wasser auf (event. Erwärmen) und filtriert. Diese Lösung muss auf die vorhergehende eingestellt werden (s. u.). In gelber Flasche geschützt aufzubewahren.

---

[1]) Pinkus, Maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd. Virch. Archiv 1859, Bd. 16, S. 137.

[2]) Neubauer, Beiträge zur Harnanalyse, Archiv für wissensch. Heilkunde; 1860. Band 4, S. 228.

Derselbe, ibid. 1861, Band V. S. 319.

3. Natriumazetat-Essigsäuremischung: 100,0 krystallisiertes Natriumazetat werden in Wasser gelöst, 100 ccm 30%ige Essigsäure zugesetzt und auf 1 Liter aufgefüllt.

4. 10%ige Ferrozyankaliumlösung.

Geräte: Bürette zu 50 ccm. Messkolben zu 50 ccm. Pipette zu 6 ccm. Glänzende, weisse Porzellanplatte.

Einstellung der Uranlösung: 50 ccm der Natriumammoniumphosphatlösung werden in einem Becherglas (ca. 200 ccm) mit 5 ccm der Natriumazetatessigsäuremischung versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nun lässt man aus einer Bürette in kleinen Mengen Uranylazetatlösung zufliessen. Dabei bildet sich ein grüngelber Niederschlag von Uranylphosphat. Auf die Porzellanplatte hat man mittels eines Glasstabs zahlreiche Tropfen der Ferrozyankaliumlösung gebracht. Nach jedem Zusatz von Lösung aus der Bürette wird wieder zum beginnenden Sieden erhitzt und dann mit dem Glasstab ein Tropfen aus dem Becherglas auf die Porzellanplatte gebracht, so, dass er eben mit einem Ferrozyankaliumtropfen zusammenfliesst. Die geringste Menge von freiem Uranylazetat im Becherglas zeigt sich an in einer braunroten Färbung (Uranylferrozyanid) an der Berührungsstelle der beiden Tropfen. Allerdings tritt bei geringen Uranmengen die Färbung nicht momentan deutlich hervor. Dann hat man nach dem Zusammenfliessen 15—30 Sekunden zu warten. Ist dann keine Braunfärbung aufgetreten, so wird eine weitere Portion Uranlösung ins Becherglas gegeben, wieder erhitzt, getüpfelt usw. Anfangs, solange man eine Zunahme des Niederschlags beobachtet, kann man grössere Mengen Uranylazetat zufliessen lassen; späterhin wird man nach je $^1/_2$ ccm die Tüpfelprobe wiederholen. — Nachdem man auf diese Weise annähernd richtig titriert hat, setzt man einen neuen Versuch an, bei dem man die gesamte, beim Vorversuch verbrauchte Menge Uranlösung bis auf 1—2 ccm langsam auf einmal zufliessen lässt, erhitzt und nun immer nach Zusatz je eines Tropfens Uranlösung die Tüpfelprobe wiederholt. — Aus mehreren derartigen genauen Analysen nimmt man den Mittelwert. Die Uranlösung ist dann so zu verdünnen, dass je dieser Mittelwert auf 50 ccm verdünnt wird (entsprechend den vorgelegten 50 ccm Phosphatlösung). Dann wird nochmals titriert event. wieder eingestellt.

Ausführung: 50,0 ccm Urin werden in einem Becherglas mit 5,0 ccm Azetatmischung versetzt und nun genau so weiter verfahren, wie bei der Einstellung der Uranylazetatlösung.

Berechnung: Jeder ccm verbrauchten Uranylazetats entspricht laut Einstellung 0,005 g P_2O_5.

Werte: Da der Phosphor im Urin (und Kot) nicht nur aus den aufgenommenen anorganischen Phosphaten, sondern auch aus dem Phosphor des Eiweiss stammt, so ist seine Ausscheidung von der Art der Nahrung abhängig. Bei mittlerer Ernährung wird man Werte von 2,7—3,7 g zu erwarten haben, bei reichlicher Eiweisszufuhr eine entsprechende Steigerung. Im Fieber, bei gewissen Krankheiten, speziell solchen, die mit vermehrtem Eiweisszerfall einhergehen, ist die Phosphorsäureausscheidung vermehrt. Dagegen ist bei der sogenannten Phosphaturie keine Vermehrung der Phosphorsäure vorhanden; vielmehr handelt es sich nur um Änderung der Löslichkeitsverhältnisse.

Fehlerquellen: Die Uranlösung ist nur brauchbar für eine Phosphorsäurekonzentration, wie sie durchschnittlich im Harn vorliegt. — Zucker und geringe Eiweissmengen brauchen nicht entfernt zu werden; bei stärkerem Eiweissgehalt ist zu enteiweissen.

Genauigkeit: Die Methode ist für praktische Zwecke vielleicht hinreichend genau. Genauer ist die Molybdänmethode (s. Kot).

Schwefelbestimmung.

A. Gesamtschwefelsäure.

Prinzip: Die Ätherschwefelsäuren werden durch Kochen mit Salzsäure gespalten und nun die gesamte Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, das entstandene Baryumsulfat gewogen und daraus die Schwefelsäure berechnet.

Formel:

$$C_6H_5\text{-}O\,SO_2\,O\text{-}Na + H_2O + HCl = C_6H_5OH + NaHSO_4 + HCl.$$
$$2\,NaHSO_4 + 2\,BaCl_2 = 2\,NaCl + 2\,BaSO_4 + 2\,HCl.$$

Lösungen:

1. 5 % Chlorbaryumlösung.
2. Salzsäure, spez. Gew. 1,124 = 25 % HCl.
3. Alkohol, Äther, Schwefelsäure.

Geräte: Ein 100 ccm Messkölbchen, Becherglas von ca. 500 ccm Inhalt, Wasserbad, Trichter, Becherglas, Erlenmeyer-Kolben, aschefreies Filter (ca. 10 cm Durchmesser), Analysenwage, Platintiegel, Exsikkator.

Ausführung: 100 ccm filtrierter Urin (eventuell vorhandenes Eiweiss ist vorher zu entfernen) werden in ein Becherglas von ca. 500 ccm Inhalt abgemessen. Man fügt nun 10 ccm 25 %iger Salzsäure zu. Dann wird die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und ca. 20 Minuten

schwach kochend erhalten. Nun verdünnt man mit destilliertem Wasser auf das zwei- bis dreifache und erhitzt nochmals bis zum Sieden. Jetzt werden ca. 20 ccm vorher in einem Reagensglase erhitzter Chlorbaryumlösung allmählich zugefügt. Der entstandene Niederschlag wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad oder auch durch 24 stündiges Stehenlassen zum völligen Absetzen gebracht. Dann wird durch ein aschefreies Filter filtriert; das Filtrat muss völlig klar sein. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr gibt. Hierauf wird mehrmals mit heissem Alkohol absolutus und zweimal mit Äther gewaschen. Das getrocknete Filter kommt in den vorher gewogenen Platintiegel. Nun wird erst durch gelindes Erhitzen das Filter verascht und dann stark geglüht, bis der Inhalt völlig weiss geworden ist; eventuell ist der Zusatz von je 1 Tropfen 25 % HNO_3 und ca. 20 % H_2SO_4 hierzu notwendig, um etwa entstandenes BaS wieder in $BaSO_4$ überzuführen. Nach dem Glühen wird der Tiegel $^1/_2$ Stunde in den Exsikkator gestellt und dann gewogen. Dies wird wiederholt bis zur Gewichtskonstanz. Das erhaltene Gewicht minus dem Gewicht des leeren Tiegels ergibt das Baryumsulfat.

Berechnung: 233 Teile Baryumsulfat entsprechen 98 Teilen H_2SO_4 oder 96 Teilen SO_4 oder 80 Teilen SO_3.

Werte: Der Erwachsene scheidet bei mittlerer Ernährung im Urin täglich 1,5—3,0 g SO_3 an Gesamtschwefelsäure aus, durchschnittlich 2,2 g SO_3. Vermehrter Eiweisszerfall steigert die Ausscheidung von Gesamtschwefelsäure und umgekehrt. Das Verhältnis der beiden Komponenten der Gesamtschwefelsäure, der praeformierten Schwefelsäure (der Sulfate) und der Ätherschwefelsäuren ist inkonstant, durchschnittlich ungefähr 16—10 : 1.

Fehlerquellen: Zu niedrige Werte können bedingt sein durch ungenügende Spaltung der Ätherschwefelsäuren (zu kurzes Kochen), durch ungenügenden Chlorbaryumzusatz (das Filtrat muss mit H_2SO_4 Niederschlag geben), durch Verluste beim Filtrieren (der Niederschlag war mangelhaft sedimentiert; Niederschlag nicht fein genug). Die Löslichkeit des Baryumsulfats in Salzsäure kommt als zu gering (5 mg in 1 Liter 1 % Salzsäure) kaum in Betracht (Fehler dadurch höchstens 1 %). Zu hohe Werte erhält man, wenn ein grosser Überschuss an Baryumchlorid auf einmal zugefügt wurde; dieses lässt sich dann nämlich aus dem Niederschlag nicht mehr völlig auswaschen.

Genauigkeit: Völlig genau.

B. Ätherschwefelsäure nach Salkowski[1]).

Prinzip: Die Sulfatschwefelsäure wird aus dem Urin entfernt durch Ausfällen mit einer Barytmischung (analog der von Liebig für die Harnstofftitration angegebenen), im Filtrat die Ätherschwefelsäuren mit Salzsäure gespalten und mit Baryumchlorid ausgefällt.

Formel: Siehe bei Gesamtschwefelsäure.

Lösungen: Barytmischung: Zwei Volumina kalt gesättigter Baryumhydratlösung und ein Volum kalt gesättigter Chlorbaryumlösung werden vermischt.

Weiterhin die bei der Gesamtschwefelsäure beschriebenen Lösungen.

Geräte: wie unter A.

Ausführung: 100 ccm Urin werden in ein Becherglas von ca. 300 ccm Inhalt abgemessen und mit 100 ccm Barytmischung versetzt. Nach ca. 10 Minuten wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert; falls das Filtrat nicht völlig klar abläuft, wird es nochmals auf das Filter gebracht. Vom Filtrat misst man 100 ccm (entsprechend 50 ccm Urin) ab und verfährt damit wie unter A.

Berechnung: wie bei A. Berücksichtigung der Verdünnung!

Werte: Ätherschwefelsäuren werden pro Tag ausgeschieden 0,1—0,25 g (auf SO_3 berechnet). Ihre Menge nimmt zu mit Vermehrung der Eiweisszufuhr, speziell mit der Steigerung der Eiweissfäulnis im Darm. Doch ist ein sicherer Schluss aus der Menge der Ätherschwefelsäuren auf den Grad der Fäulnisvorgänge im Darm nicht möglich, da einzelne Fäulnisprodukte, z. B. das Indol im Organismus verbrennen, sich also dem Nachweis entziehen können.

Fehlerquellen: Nach Kossel[2]) bilden sich bei Anwesenheit gepaarter Glykuronsäuren im Urin dann schwerlösliche Barytsalze, wenn, wie bei der Salkowskischen Bestimmung, in alkalischer Lösung gefällt wird. Man würde also zu niedere Werte für die Ätherschwefelsäure erhalten.

Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Glykuronsäuren (positive Orcinreaktion, deutliche Linksdrehung des Harns) empfiehlt es sich nach dem Gesagten, die Salkowskische Methode zu vermeiden. Man muss dann auf die alte, oft etwas langwierige Baumannsche[3]) Methode zurückgreifen.

---

[1]) Salkowski, Über die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure im Harn. Virchows Archiv 1880. 79. Bd., S. 551—554.

[2]) Kossel, Zur Kenntnis der gepaarten Schwefelsäure. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1882/83, Band 7, S. 292—296.

[3]) Baumann, Über die Bestimmung der H_2SO_4 im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1877, Band 1, S. 70.

Ätherschwefelsäure nach Baumann.

Prinzip: In dem mit Essigsäure angesäuerten Urin werden die Alkalisulfate durch Chlorbaryum ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure erhitzt, wobei die nunmehr gespaltenen Ätherschwefelsäuren ebenfalls als Barytsulfat ausfallen.

Formel: wie unter A.

Lösungen: 10% Essigsäure. Sonst wie bei A.

Geräte: wie unter A.

Ausführung: 50 ccm Harn werden in einem 300 ccm haltenden Becherglas mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit 10 ccm der Essigsäure und mit einem Überschuss von Chlorbaryumlösung versetzt (20 ccm werden meist genügen). Der entstehende Niederschlag wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad zum Absitzen gebracht und abfiltriert. Hierauf wird mit heissem Wasser nachgewaschen. Niederschlag und Filter werden nun mit Alkohol und Äther getrocknet, im Tiegel verascht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewicht ergibt sich die Menge der als Alkalisulfat im Urin vorhandenen Schwefelsäure (Sulfatschwefelsäure).

Das Filtrat plus dem Waschwasser wird nunmehr nach A. behandelt. Meist erhält man dann beim Abfiltrieren des Barytniederschlags braune, harzige Substanzen auf dem Filter, die sich mit heissem Alkohol grösstenteils entfernen lassen. — Der 2. Barytniederschlag ergibt die Menge der im Urin enthaltenen gepaarten Schwefelsäure.

Berechnung: wie bei A.

Werte: siehe B.

Fehlerquellen: Die Filtration des 1. Niederschlags ist manchmal eine grosse Geduldsprobe, da das Baryumsulfat sehr leicht durch das Filter geht. — Weitere Fehlerquellen siehe unter A.

C. Sulfatschwefelsäure.

Dieser Wert wird erhalten als Differenz zwischen A und B, resp. direkt bei der Baumannschen Bestimmung der Ätherschwefelsäure.

Gesamtschwefel im Urin nach Schulz[1])-Konschegg[2]).

Prinzip: Der organisch gebundene Schwefel des Harns wird durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt und

[1]) Schulz, Eine Methode zur Bestimmung des gesamten Schwefelgehalts im Harn. Pflügers Archiv 1894, Band 57, S. 57.

—, Die quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn. Pflügers Archiv 1908, Band 121, S. 114.

[2]) Konschegg, Zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn. Pflügers Archiv 1908, Band 123, S. 274.

als Baryumsulfat in bekannter Weise bestimmt. — Um die gebildete Schwefelsäure zu binden und Verluste durch Verdampfen zu vermeiden, setzt man nach Konschegg etwas Kaliumnitrat zu.

Lösungen:

1. Reine rauchende Salpetersäure.
2. 20 % Kaliumnitratlösung.
3. Die zur Schwefelsäurebestimmung nötigen Lösungen.

Geräte: Langhalsiger Kjeldahl-Kolben 500 ccm.

Ausführung: 20 ccm Harn werden in einem Kjeldahl-Kolben mit der gleichen Menge rauchender Salpetersäure und 1 ccm Kaliumnitratlösung versetzt. Das Gemisch wird unter dem Abzug auf einem Drahtnetz erhitzt, wobei reichlich rote Dämpfe entweichen. Allmählich werden diese schwächer und es treten am Kolbenende undurchsichtige weisse Dämpfe auf. — Nach ca. $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde ist die Flüssigkeit auf wenige ccm eingeengt und es treten wieder rote Dämpfe auf. Man erhitzt nun noch so lange, bis sich im Kolbenhals keine Wassertropfen mehr ansammeln. Der nach der Oxydation zurückbleibende Rückstand ist weiss.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt in Wasser gelöst, mit Salzsäure (ca. 10 ccm) versetzt und nochmals aufgekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird in ein Becherglas übergespült, sodass sie insgesamt ca. 300 ccm beträgt und nun aus siedender Lösung die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

Hierüber sowie über die weitere Behandlung und Berechnung siehe S. 103.

Werte: Die Gesamtschwefelausscheidung beträgt pro Tag bei mittlerer Ernährung 1,6—3,2 g SO_3; sie geht dem Eiweisszerfall parallel, jedoch nicht so vollständig, wie die der Schwefelsäure.

Fehlerquellen: Um Verluste durch Überschäumen und Verspritzen zu vermeiden, soll man anfangs etwas schwächer erhitzen und erst nach Ablauf der heftigsten Reaktion die volle Flamme benützen. Ein Abdampfen der Salpetersäure mit Salzsäure ist nach Konscheggs Erfahrung nicht nötig, falls nur in genügender Verdünnung gearbeitet wird.

Genauigkeit: Der Vergleich mit Versuchen, in denen der eingeengte Harn mit Soda und Salpeter verascht wurde, zeigt eine mittlere Differenz von 5 % zu Ungunsten der Salpetersäuremethode.

Neutralschwefel.

Der Neutralschwefel oder unvollständig oxydierte Schwefel setzt sich zusammen aus Rhodankali, Taurocholsäure, den Oxyproteinsäuren und Cystin, resp. cystinähnlichen Körpern. Er wird berechnet aus der Differenz von Gesamtschwefel[1]) und Gesamtschwefelsäure und beträgt beim Normalen 10—25 % des Gesamtschwefels, also ca. 0,15—0,75 g, durchschnittlich 0,2—0,4 g pro die. Ausschliessliche Brotnahrung sowie Hunger, vielleicht auch einzelne Krankheiten (Addison?) steigern die Neutralschwefelausscheidung.

Hippursäure- und Benzoesäurebestimmung nach Wiechowski[2]).

Prinzip: Der mit Natriumkarbonat eingedampfte Urin wird mit Alkohol extrahiert, der Alkohol verdunstet. Der in Wasser gelöste Rückstand wird nach Ansäuern mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Petroläther von freier Benzoesäure[3]) befreit und die in der wässrigen Lösung zurückgebliebene Hippursäure mit Essigäther aufgenommen[4]). Der nach dem Abdunsten des Essigäthers bleibende Rückstand wird durch Kochen mit Natronlauge verseift und nach Ansäuern mit Phosphorsäure die Benzoesäure im Dampfstrom abdestilliert und in Natriumkarbonatlösung aufgefangen. Das eingetrocknete Destillat wird nach Ansäuern mit Salzsäure mit Petroläther extrahiert nach dessen Verdunstung die Benzoesäure gewogen und auf Hippursäure umgerechnet.

Lösungen und Chemikalien: Natriumkarbonat in Substanz; Natronlauge 15 %; Alkohol 96—97 %; Petroläther (Siedetemperatur 30—60 °); Essigäther; Phosphorsäure, kristallisiert; Baryumhydratlösung 5 %.

Geräte: Wasserbad; Porzellanschalen; Messkolben 200 ccm; Saugpumpe; Schütteltrichter ca. 250 ccm (mit Glasstopfen); Jenenser Kochkolben

---

[1]) Nach Schulz-Konschegg oder aus dem mit Soda-Salpeter resp. Natriumsuperoxyd veraschten Harn; s. unter Veraschung und Kot.

[2]) Wiechowski. Die Gesetze der Hippursäuresynthese. Hofmeisters Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 1905, Band 7. S. 204.

[3]) Die Benzoesäure kann gleichzeitig quantitativ bestimmt werden. S. Anmerkung zur Ausführung.

[4]) Die im Essigäther enthaltene Hippursäure könnte auch nach Reinigung direkt bestimmt werden (Bunge-Schmiedeberg). Doch gibt dieses Verfahren bei den physiologischen geringen Hippursäuremengen oft ungenaue Resultate. Daher ist die hier genannte, von Jaarsveld und Stockvis eingeführte indirekte Bestimmung als Benzoesäure vorzuziehen.

zu 3000 und zu 300 ccm; Kühler; Wägegläschen mit Trockenvorrichtung (s. Abb. 17); Exsikkator; Wage.

Ausführung: 200—500 ccm Urin, je nach Konzentration resp. zu erwartendem Gehalt werden mit Natriumkarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt und dann auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol in einen Messkolben von geeigneter Grösse (200 ccm) gespült, die letzten Spuren mit wenig Wasser zugewaschen. Man füllt mit Alkohol bis fingerbreit unter der Marke auf und lässt nun an warmem Orte stehen. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt, kräftig durchschüttelt und rasch filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats, der der wahrscheinlichen Berechnung nach nicht mehr als 0,3—0,4 g Gesamtbenzoesäure enthält, wird mit einer Pipette in eine Stöpselflasche (100 ccm) abgefüllt. Der Alkohol dieses Extrakts wird auf dem Wasserbad verdampft; rascher geht dies, wenn gleichzeitig ein Luftstrom über den Flüssigkeitsspiegel geblasen oder gesaugt wird. Der verbleibende Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst (meist genügen 5 ccm). — Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die freie Benzoesäure durch 5 maliges Ausschütteln mit Petroläther (je 20 ccm) entfernt[1]). Die zurückgebliebene, von ausgeschiedener Hippursäure mehr oder minder trübe Flüssigkeit wird hierauf 5 mal mit Essigäther (je 20 ccm) ausgeschüttelt und die Extrakte mittelst eines Heberchens durch ein trockenes Filter in eine Porzellanschale abgelassen. Nach jeder Ausschüttelung wird der Glasstöpsel der Flasche durch einen doppeltdurchbohrten mit Heber und Mundstück versehenen Gummistopfen ersetzt (s. Abb. 18). Das umgebogene Ende des Hebers taucht anfänglich nur in den Essigäther. Nun wird durch Anblasen des Mundstücks der Essigäther zum Ausfliessen aus dem Heber

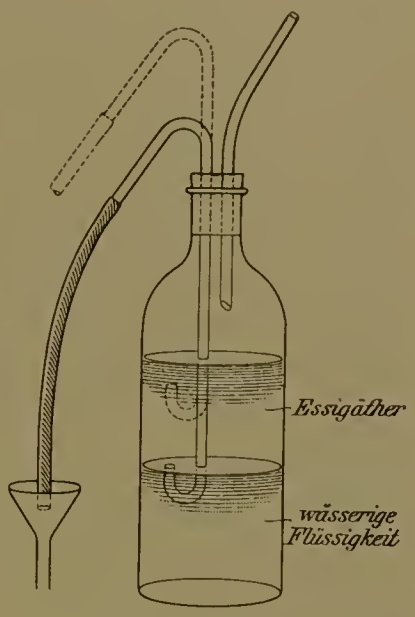
Abb. 17.

Wägeglas zur Hippursäurebestimmung.

[1]) Die im Petroläther enthaltene Benzoesäure kann quantitativ bestimmt werden: Die einzelnen Petrolätherportionen werden (mit dem oben noch zu beschreibenden Heberchen) durch ein trockenes Filter in einen Schütteltrichter abgelassen, das gesamte Extrakt 5 mal mit Barythydratlösung ausgeschüttelt, wobei meist eine flockige Fällung erfolgt. Die Barytportionen werden in einen Hartglaskolben filtriert, Filter und Schütteltrichter nachgewaschen. Das dabei ausfallende Baryumkarbonat stört nicht. Das Filtrat wird mit Phosphorsäure angesäuert, im Dampfstrom destilliert u. s. w., d. h. ferner wie bei der Hippursäurebestimmung verfahren. — Die dabei gewonnene Benzoesäure war in ungebundenem Zustand (nicht an Glykokoll oder Glykuronsäure, wohl aber evt. an Salze gebunden) im Urin enthalten. — Die Gesamtbenzoesäure, d. h. die Säure der freien und an Glykokoll- resp. Glykuronsäure gebundenen Benzoesäure erhält man, indem man die wässrige Auflösung des primären Alkoholextraktrückstands mit starker Lauge verseift (wie bei der Hippursäure), dann mit Phosphorsäure ansäuert, destilliert u. s. w. wie oben.

gebracht und dieser gleichzeitig, soweit nach unten geschoben, dass seine aufgebogene (glatt abgeschmolzene!) Öffnung genau an der Trennungsfläche zwischen Essigäther und wässriger Schicht zu stehen kommt. — Die geringen Extraktmengen, die dabei in die Heberspitze kommen, werden durch Ansaugen und Anblasen in die Flasche gebracht; ausserdem werden nach jeder Extraktion mit Essigäther alle Teile abgespült. Man extrahiert das erste Mal solange, bis die ganze ausgeschiedene Hippursäure gelöst, die wässrige Schicht klar geworden ist (event. ist es dabei nötig, zur ersten Extraktion etwas mehr Essigsäther zu verwenden, 30—50 ccm). Leichte Trübungen der Essigätherschicht (partielle Emulsionierung) lassen sich durch wenige Tropfen Alkohol beseitigen. Die Essigäther-Extrakte werden vereinigt und an einem warmen Ort (nicht über 30°) der Selbstverdunstung überlassen. Der Rückstand wird mit starker Natronlauge in einen Jenenser Kochkolben (ca. 300 ccm Inhalt) gespült und unter Ansetzung eines Rückflusskühlers mehrere Stunden auf dem Drahtnetz gekocht.

Abb. 18.



Zur Hippursäurebestimmung.

Nach dem Erkalten wird mit Phosphorsäure angesäuert und im Dampfstrom destilliert (spezielle Technik siehe Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, Leipzig 1909, S. 35). An Stelle des dort empfohlenen Blechgefässes zur Erzeugung des Wasserdampfes kann man auch einen Jenenser Kolben von $2^1/_2$—3 Liter Inhalt verwenden. Man destilliert so lange, bis 2 Liter Wasser als Dampf durchgegangen sind. Das Destillat tropft durch ein Filterchen in eine Vorlage in der sich 50 ccm 10%igen Natriumkarbonats befinden. — In einer Porzellanschale wird nun das (alkalisch reagierende) Destillat fast zur Trockne eingedampft, dann wieder mit wenig Wasser in die Extraktionsflasche gespült und in derselbe Weise, wie früher, (nach Ansäuern mit Salzsäure!!) 3 mal mit 20 ccm Petroläther ausgezogen. Das Extrakt wird in ein gewogenes Kölbchen filtriert (s. Abb. 17), der Petroläther durch einen (mit Schwefelsäure getrockneten) Luftstrom bei Zimmertemperatur verjagt und die zurückbleibende weisse Benzoesäure gewogen. — Da der Petroläther beim Ausschütteln so gut wie kein Wasser aufnimmt, so pflegt die Benzoesäure, sobald der Geruch nach Petroläther verschwunden ist, gewichtskonstant zu sein. Andernfalls trocknet man nochmals $^1/_4$ Stunde im Luftstrom oder einige Stunden im Schwefelsäureexsikkator.

Berechnung: 122 Teile Benzoesäure entsprechen 179 Teile Hippursäure; d. h. der für Benzoesäure gefundene Wert mit 1,467 multipliziert ergiebt die Hippursäure.

Werte: Die Hippursäureausscheidung ist abhängig von der Nahrung. Benzoesäure stammt zum grössten Teil aus pflanzlichen aromatischen Körpern, zu einem geringeren entsteht sie bei der Eiweissfäulnis im Darm. Das Glykokoll entsteht beim Eiweissabbau. Je nach der Menge der eingeführten oder gebildeten Benzoesäure resp. des vorhandenen Glykokolls ist die Menge der synthetisierten Hippursäure verschieden. Bei gemischter Kost wird der Erwachsene durchschnittlich 0,5—1,0 pro die ausscheiden. Niedere Werte, 0,1—0,3 findet man bei Verringerung der Darmfäulnis und bei einer Kost, die arm an aromatischen Substanzen ist (Milchdiät). Vegetarische Kost auf der andern Seite bedingt eine Erhöhung der Hippursäureausscheidung (1,0—3,0).

Fehlerquellen: Als sehr wesentlich ist zu beachten, dass bei der Verdunstung des Essigätherextrakts die Temperatur 30° nicht übersteigt, da andernfalls Zersetzungen auftreten können. Bei der Abdunstung des Petroläthers muss die Temperatur kühl sein, um einen Verlust der leicht flüchtigen Benzoesäure zu vermeiden.

Genauigkeit: Bei den durchschnittlichen Mengen hat man nach Wiechowski mit Fehlern von 2—5 % zu rechnen.

Oxalsäurebestimmung nach Autenrieth und Barth[1].

Prinzip: Die Oxalsäure wird als oxalsaurer Kalk gefällt, dieser mit Salzsäure zerlegt und die freigewordene Oxalsäure mit alkoholhaltigem Äther ausgeschüttelt. Nach Zusatz von etwas Wasser zum Extrakt wird der Äther abdestilliert. Die im wässrigen Rückstand gelöste Oxalsäure wird als Kalziumoxalat gefällt und nach Glühen als Kalziumoxyd gewogen.

Formel: $\begin{matrix}COONa\\|\\COONa\end{matrix} + CaCl_2 = \begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + 2\,NaCl.$

Chemikalien:

1. 10 % Chlorkalziumlösung,
2. Äther mit 3 % Alkoholzusatz,
3. Blutkohle (Carbo sanguinis).

Ausführung: Da sich die Oxalsäure im normalen Harn nur in einer Tagesmenge von wenigen Milligrammen findet, so müssen grosse

[1] Autenrieth und Barth, Vorkommen und Bestimmung der Oxalsäure im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1902, Band 35, S. 327.

Harnportionen, am besten das ganze Tagesquantum, zur Untersuchung benutzt werden.

Man versetzt die betreffende Harnmenge mit Chlorkalziumlösung im Überschuss, dann mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, schüttelt gut durch und lässt über Nacht, d. h. 18—20 Stunden stehen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit giesst man dann durch das Doppelfilter einer nicht zu kleinen Nutsche, bringt schliesslich den Niederschlag darauf und spült mit wenig kaltem Wasser nach. — Den gut abgesaugten Niederschlag bringt man in ein Becherglas und löst ihn in möglichst wenig heisser Salzsäure auf. In den meisten Fällen genügen 30 ccm einer etwa 15 %igen Salzsäure, um den Niederschlag von der Tagesmenge Harn in Lösung zu bringen. Die erhaltene Lösung schüttelt man in einer geräumigen, mit Glasstopfen verschliessbaren Flasche mit 4—5 Portionen von je 150—200 ccm Äther, der 3 % absoluten Alkohol enthält, tüchtig aus. Die sämtlichen Ätherauszüge bringt man zunächst in einen trockenen Glaskolben und lässt sie etwa 1 Stunde lang ruhig stehen. Hierbei scheiden sich am Boden und der Wand des Kolbens meist noch einige Tropfen wässriger Flüssigkeit ab, von der man die Ätherlösung trennt; der Äther wird durch ein trockenes Filter filtriert. Zum Filtrat bringt man ca. 5 ccm Wasser, um beim Erhitzen die Bildung des Oxalsäurediäthylesters zu verhindern, destilliert hierauf den Äther sowie den grössten Teil des Alkohols ab, schüttelt, falls es nötig ist[1]), die rückständige wässrige Flüssigkeit mit wenig Blutkohle durch und filtriert wiederum ab. Das so erhaltene, meist völlig klare und auf dem Wasserbad auf 3—6 ccm eingeengte Filtrat versetzt man erst mit Kalziumchloridlösung, hierauf mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, lässt einige Zeit absitzen und säuert schliesslich mit verdünnter Essigsäure ganz schwach an. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hat, sammelt man das Kalziumoxalat auf einem aschefreien Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und führt es durch starkes Glühen in einem Platintiegel in Kalziumoxyd über, das man gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt.

Berechnung: 56 Teile Kalziumoxyd entsprechen 90 Teilen Oxalsäure.

Werte: Die normale Tagesausscheidung im Harn beträgt 15—20 mg. Sie steigt und fällt je nach dem Oxalsäuregehalt der Nahrung (Vegetabilien, Leim, purinreiche Kost!). Eine pathologische Oxalurie als selbständiges Krankheitsbild ist noch nicht erwiesen.

Kritik der Methode: Die Resultate sind hinreichend genau.

[1]) Wenn nämlich fettige, harzige und färbende Stoffe zugegen sind; Oxalsäure selbst wird von Blutkohle nicht zurückgehalten.

Indikanbestimmung nach Obermayer[1]-Wang[2]-Maillard[3].

Prinzip: Das Indikan wird mit dem Obermayerschen Reagens in Indigo übergeführt, dann durch konzentrierte Schwefelsäure in Indigosulfosäure verwandelt und als solche mit Permanganat titriert.

Lösungen:

1. Obermayers Reagens: Rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,19) wird pro Liter mit 2,0 Eisenchlorid versetzt. Die Lösung sollte nach Maillards Beobachtungen, für diese quantitativen Zwecke wenigstens, stets frisch bereitet werden.
2. 20 % Bleizuckerlösung.
3. Permanganatlösung $^1/_{20}$ Normal. Herstellung s. S. 53. Jeder ccm dieser Lösung entspricht 0,0025 g wasserfreier Oxalsäure. Der für Oxalsäure gefundene Wert mit 1,04 multipliziert ergibt die Indigomenge. — Zum Gebrauche ist die Lösung noch 1 : 20 zu verdünnen.

Geräte: Ein Scheidetrichter $^3/_4$—1 Liter Inhalt.

Ausführung: Die Menge des zu verwendenden Urins richtet sich nach dem Indikangehalt, über den man sich vorher mittels einer qualitativen Probe orientiert. Während von normalem Harn 300 ccm das Optimum darstellen, wird man bei indikanreichen Urinen entsprechend kleinere Mengen, bis zu 50 und 25 ccm benutzen.

300 ccm Urin werden in einem Becherglas mit 20 %iger Bleizuckerlösung portionsweise versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr auftritt; meist genügen 25—50 ccm. Es sollen dabei störende Farbstoffe ausgefällt werden; doch ist ein Überschuss an Bleizucker zu vermeiden. Nach Umrühren lässt man absitzen und filtriert dann die überstehende Flüssigkeit klar ab. Vom Filtrat bringt man 250 ccm in einen Scheidetrichter von $^3/_4$ Liter Inhalt und fügt die gleiche Menge frisch bereiteten Obermayerschen Reagens zu. Nach kurzem Umschütteln lässt man einige Minuten stehen und schüttelt dann mit 30 ccm Chloroform 1 Minute lang aus. Das Chloroform wird in einen Schütteltrichter von ca. 500 ccm Inhalt abgelassen. Der Urin wird nun noch so oft mit weiterem Chloroform ausgeschüttelt, bis das Chloroformextrakt völlig farblos ist (3 Ausschüttlungen sind meist genügend). Die Extrakte werden im Schütteltrichter vereinigt und zuerst 2—3mal mit je 100 ccm destilliertem Wasser, dann mehrmals

---

[1]) Obermayer, Indikanprobe.

[2]) Wang, Über die quantitative Bestimmung des Harnindikans. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, Bd. 25, S. 406.

[3]) Maillard, Über die Entstehung der Indoxylfarbstoffe und die Bestimmung des Harnindoxyls. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1904, Bd. 41, S. 437.

mit der gleichen Menge Natronlauge 1 : 1000 ausgeschüttelt. Nachdem auf diese Weise einige organische Verunreinigungen beseitigt sind, entfernt man die Natronlauge selbst wieder durch Ausschütteln mit destilliertem Wasser. Das gereinigte Chloroform wird durch Asbest in einen Kochkolben filtriert und abdestilliert oder abgedampft. Der Rückstand wird auf dem Wasserbad einige Minuten getrocknet, mit 5—10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Man kann übrigens auch statt des 24stündigen Stehens das Indigo durch Erwärmen auf dem Wasserbad rascher in Lösung bringen.

Sobald die völlige Lösung erfolgt ist (meist innerhalb einer Viertelstunde), lässt man abkühlen und giesst dann die Schwefelsäure vorsichtig in ein mit ca. 200 ccm Wasser beschicktes Becherglas. Es entsteht dabei eine schöne blaue Lösung; wenn diese, was selten vorkommt, schmutzig grün gefärbt ist und dann nach längerem Stehen braune Flocken absetzt, so filtriert man ab und wäscht mit heissem Wasser nach, wobei das Filtrat die rein blaue Farbe bekommt. — Die blaue Lösung (resp. das beschriebene Filtrat) wird nun mit der 1 : 20 verdünnten $^1/_{20}$-Normal-Permanganatlösung titriert. Man lässt unter raschem Umrühren so lange Permanganat zufliessen, bis die von blau in grün übergehende Färbung völlig geschwunden ist. Die Flüssigkeit ist zum Schluss gelblich bis farblos.

Berechnung: Jeder ccm 1 : 20 verdünnter $^1/_{20}$-Normal-Permanganatlösung entspricht 0,13 mg Indikan.

Werte: Die tägliche Indicanausscheidung des normalen Menschen liegt zwischen 5 und 20—50 mg. Immer dann, wenn eine gesteigerte Eiweissfäulnis im Darm auftritt oder eine vermehrte Resorption von Fäulnisprodukten stattfindet, wird man erhöhte Indicanausscheidung zu erwarten haben.

Fehlerquellen: Die Verwendung von frischem Obermayerschem Reagens ist dringend nötig, da ältere Lösung eventuell eine Überoxydation des Indoxyls und damit Verluste herbeiführen kann.

Genauigkeit: Für klinische Zwecke vollauf genügend.

Homogentisinsäure nach Baumann[1].

Prinzip: Man bestimmt die Reduktionskraft des Alkaptonharns gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und berechnet daraus, auf Grund empirischer Zahlen, den Gehalt an Homogentisinsäure (sowie der event. vorhandenen Uroleucinsäure).

[1] Baumann, Über die Bestimmung der Homogentisinsäure im Alkaptonharn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1892, Bd. 16, S. 268.

Lösungen:

1. Ammoniaklösung 3%ig, je nach Konzentration des vorrätigen Ammoniaks herzustellen.
2. $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung, enthaltend 16,994 g Silbernitrat im Liter. Herstellung siehe S. 97.
3. Chlorkalziumlösung 10%ig.
4. Ammoniumkarbonatlösung 10%ig.

Geräte: Eine Bürette zu 50 ccm. Eine Pipette zu 10 ccm. Ein Messzylinder 10 ccm. Zwei Tropfpipetten.

Ausführung: 10 ccm des Alkaptonharns werden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 10 ccm 3% Ammoniaklösung versetzt und sofort aus einer Bürette 2—3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung zugegeben. Nach einmaligem Umschütteln lässt man die sich trübende Lösung 5 Minuten stehen. Dann werden 5 Tropfen 10%iger Chlorkalziumlösung und 10 Tropfen 10%iger Ammoniumkarbonatlösung zugefügt (der hierbei entstehende Niederschlag von Kalziumkarbonat dient dazu, das Silber beim Filtrieren zurückzuhalten). Nun schüttelt man um und filtriert ab. Dem bräunlich gefärbten, aber stets klaren Filtrat wird ca. $^1/_2$ ccm Silbernitratlösung zugesetzt. Tritt dabei sofort wieder eine Abscheidung von reduziertem Silber auf, so hat man mit einer neuen Urinmenge einen zweiten Versuch zu machen; dabei wird zu der Urin-Ammoniakmischung gleich eine grössere Menge $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung (das Doppelte bis Dreifache) zugefügt. Wiederum wird wie oben verfahren. Das Filtrat wird ebenfalls geprüft. Findet sich bei Zusatz von Silberlösung nochmals Reduktion, so ist der ganze Versuch mit grösserem Silbernitratzusatz zu wiederholen. Tritt dagegen keine Reduktion mehr auf, so wiederholt man mit derselben Menge $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung den Versuch und säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an. Die Endreaktion ist erreicht, wenn ein Filtrat beim Ansäuren mit Salzsäure eine eben noch sichtbare Trübung von Chlorsilber liefert (das Herannahen der Endreaktion zeigt sich eventuell daran, dass die braune Lösung auf Zusatz von Salzsäure sich hellrot färbt). Tritt keine Trübung auf, so ist die Probe mit Mehrzusatz von Silberlösung zu wiederholen. Ist die Trübung beim Ansäuern sehr stark, so hat man einen nochmaligen Versuch mit etwas weniger Silberlösung anzustellen. — Man findet den Endpunkt sehr genau durch mehrfache (5—6malige) Wiederholung des Versuchs. Sind mehr als 8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung auf 10 ccm Harn + 10 ccm Ammoniak verbraucht worden, so sind bei der Wiederholung des Versuchs 20 ccm Ammoniak zuzusetzen. — Kennt man schon annähernd die zur Oxydation erforderliche Menge Silberlösung,

so bedient man sich, um die Endreaktion zu erkennen, nur noch der Prüfung mit Salzsäure.

Berechnung: Man findet zuletzt zwei nahestehende Werte, deren einer im Filtrate eine geringe Trübung, deren anderer noch keine Trübung zeigt. Das arithmetische Mittel der beiden ist die Reduktionszahl in ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Uroleucinsäure wird stets auf Homogentisinsäure berechnet. Baumann hat empirisch festgestellt, dass 1 g wasserfreier Homogentisinsäure unter den angegebenen Bedingungen 240—245 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung reduziert. Es entspricht also 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung 0,004124 g Homogentisinsäure. Die Methode bestimmt Homogentisinsäure + Uroleucinsäure.

Werte: Die Alkaptonsäuren finden sich im Harn bei Alkaptonurie und sind die Ursache der hierfür charakteristischen Harnveränderungen. Die Menge der in solchen Fällen vorhandenen Alkaptonsäuren beträgt 3—6 g pro Tag. Doch sind auch schon wesentlich höhere Werte gefunden worden.

Kritik der Methode: Über die Genauigkeit lässt sich mangels einer Standardmethode nichts aussagen. Mörner[1]) weist darauf hin, dass starker Gehalt an Harnsäure und Purinbasen die Reduktionskraft steigert und schlägt die Anbringung einer Korrektur vor. Dies wird allerdings von Baumann für die von ihm beobachteten Fälle abgelehnt. Mittelbach[2]) hat dagegen festgestellt, dass der durch Harnsäure bedingte Fehler durchschnittlich 6,1 % beträgt. An Stelle einer Korrektur empfiehlt er die Ausfällung der Harnsäure nach Hopkins vor der Titration der Homogentisinsäure. Bezüglich des Näheren sei auf seine Veröffentlichung verwiesen.

Phenolbestimmung nach Kossler-Penny[3])-Neuberg[4]).

Prinzip: Die Phenole (Phenol und Parakresol) sind im Harn als Ätherschwefelsäuren enthalten und müssen durch längeres Kochen mit einer Mineralsäure zerlegt werden. Die abdestillierten Phenole werden mit Jod in alkalischer Lösung versetzt: Bildung von Trijodphenol (resp.

[1]) Mörner, Zur Kenntnis des Verhaltens der Gallus- und Gerbsäure im Organismus. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1892, Bd. 16. S. 255.

[2]) Mittelbach, Ein Beitrag zur Kenntnis der Alkaptonurie. D. Arch. f. klin. Med. 1901, Bd. 71, S. 50.

[3]) Kossler und Penny, Über die maßanalytische Bestimmung der Phenole im Harn. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1893, Bd. 17, S. 117.

[4]) Neuberg, ibid. 1899, Bd. 27, S. 123.

Trijodkresol). Der Überschuss an Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. — Andere jodbindende Substanzen müssen ausgeschaltet werden: Aceton durch Eindampfen des Urins, Ameisensäure und salpetrige Säure durch Kalziumkarbonat. Die von Neuberg[4]) gefundenen, aus Kohlehydraten des Harns entstehenden, ketonähnlichen Substanzen, die ebenfalls Jod zu binden vermögen, werden dadurch entfernt, dass die Phenole als Bleiphenole gebunden, jene Körper aber abgedampft werden.

Lösungen und Chemikalien:

1. $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung
2. $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung } s. S. 82 und 83.
3. $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge nitritfrei (!), am besten aus Natrium hydricum e Natrio hergestellt. Herstellung s. S. 59.
4. Stärkelösung.
5. Kalziumkarbonat in Substanz.
6. Ätznatron in Substanz.
7. Bleizucker in Substanz.
8. Ammoniakalische Silberlösung, s. S. 48.

Geräte: Wasserbad, Pipettenschale 750 ccm, 2 Liebigsche Kühler, 1 Jenenser Kochkolben zu 2 Liter, 1 Pipette 20 ccm, 2 Büretten 50 ccm.

Ausführung: 500 ccm Harn (oder mehr) werden in einer Porzellanschale mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und nun auf dem Wasserbade auf ca. 100 ccm eingedampft (zur Entfernung des Azetons). Der eingengte Harn wird in einen Kochkolben von ca. 300—500 ccm Inhalt übergespült und mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure (5 % der ursprünglichen Harnmenge!) versetzt. Hierauf wird an einen Kühler angeschlossen und soweit abdestilliert, bis die Flüssigkeit heftig zu stossen beginnt (man kann dies verzögern, indem man vor Beginn einige kleine Porzellanscherben in den Destillationskolben bringt). Der Rückstand im Kolben wird nun mit ca. 50—60 ccm destilliertem Wasser verdünnt, und weiterdestilliert. Das Destillat kann in offenem Gefäss aufgefangen werden, ohne dass Verluste an Phenolen zu befürchten wären. — Die Verdünnung des Kolbenrückstands wird mehrfach wiederholt. Die ersten 5—6 Destillate fängt man gemeinsam auf = A; das nächste = B wird für sich aufgefangen und auch getrennt weiterbehandelt. Der Destillationsapparat bleibt unterdes zusammen, da eventuell eine nochmalige Destillation des Harns nötig sein kann. — Die weitere Verarbeitung der Destillate ist folgende: Sie werden mit Kalziumkarbonat kräftig durchgeschüttelt (zur Entfernung von Ameisensäure und salpetriger Säure), bis die saure Reaktion verschwunden ist. Dann wird A und B je für sich in einem Liebigschen Kühler destilliert, die Rückstände wieder mehrfach mit Wasser verdünnt und

weiter destilliert. Das nun aus A gewonnene Destillat wird in einen 2 Liter Kochkolben übergespült, mit einer Auflösung von 1,0 Ätznatron und 6,0 Bleizucker versetzt und auf stark siedendem Wasserbade ca. 15 Minuten erhitzt. Dann wird der Kolben an einen Liebigschen Kühler angeschlossen und mit freier Flamme solange destilliert, bis einige ccm des Filtrats ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduzieren (nach ca. 5 Minuten meist der Fall). Längeres Erhitzen ist gefährlich, da die gebildeten Bleiphenolverbindungen wieder gespalten werden könnten. — Der Rückstand im Kolben wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bis zur stark sauren Reaktion und abdestilliert. Die Flüssigkeit im Destillationskolben wird noch 2 mal mit destilliertem Wasser verdünnt. Das so hergestellte Destillat kann zur Titration verwandt werden. Man bestimmt zuerst die Gesamtmenge des Destillats und nimmt dann zur weiteren Analyse einen aliquoten Teil. Dieser wird in einer mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehenen Flasche mit 20 ccm [1]) nitritfreier $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (aus einer Pipette) versetzt bis zur stark alkalischen Reaktion. Hierauf erhitzt man die Flasche durch Eintauchen in ein heisses Wasserbad und lässt zu der heissen Flüssigkeit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zufliessen (15—20 ccm mehr als Natronlauge verbraucht war). Die Flasche wird sofort verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach dem Erkalten wird angesäuert und das frei gewordene Jod (in der Flasche selbst!) mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die durch Zusatz von Stärkelösung entstandene Violettfärbung wird bis zum Übergang in Rot titriert (Rot = Farbe des Trijodphenols).

Nun wird das Destillat B genau in derselben Weise wie A behandelt. Finden sich bei der Titration noch nennenswerte Mengen jodbindender Substanz, so muss der Urin weiterdestilliert werden. Die entsprechenden Filtrate werden wieder, wie beschrieben behandelt. Die Bestimmung ist erst dann beendigt, wenn das letztgewonnene Destillat keine wesentliche Jodbindung mehr zeigt. — Das zur Neutralisation des 1. Destillats verwandte Kalziumkarbonat wird auch für die folgenden gebraucht, um etwa im Karbonat zurückgehaltenes Phenol auszuwaschen.

Berechnung: Für jedes einzelne Destillat wird auf Grund der Titration das Gesamtjodbindungsvermögen in ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung

---

[1]) Die Menge der zu verwendenden $^1/_{10}$ Normalnatronlauge und -Jodlösung hängt ab von dem Phenolgehalt des Destillats. Die angegebenen Mengen genügen erfahrungsgemäß meist für normale Harne im ersten Destillat. Die Flüssigkeit muss sich nach dem Jodzusatz stark braun färben. Andernfalls ist mit einem weiteren Teil des Destillats unter Zusatz von entsprechend mehr Natronlauge und Jod die Titration zu wiederholen. Bei den späteren Destillaten sind geringere Mengen zu verwenden.

berechnet, die Resultate direkt addiert. Damit hat man die Summe des an Phenol und Kresol der betreffenden Harnportion gebundenen Jods gewonnen.

1 ccm $^1/_{10}$-N.-Jodlösung = 1,567 mg Phenol
oder = 1,8018 » Kresol.

Das das Parakresol unter den Harnphenolen überwiegt, so wird man auf Kresol berechnen.

Werte: Die mittlere Ausscheidung an Phenolen ist auf Phenol berechnet 0,005—0,03. Kossler fand mit seiner Methode höhere Werte, bis zu 0,106 g beim normalen Menschen.

Kritik: Die Methode ist sehr umständlich und zeitraubend, da die qualitativen Reaktionen nicht gestatten, die erschöpfende Destillation festzustellen; sie sind hierzu viel zu empfindlich. — Trotzdem ist die Methode von den vorhandenen noch die brauchbarste.

Kreatininbestimmung nach Folin[1].

Prinzip: Die Methode beruht auf der erstmals von Jaffé beschriebenen Reaktion des Kreatinins mit Pikrinsäure in alkalischer Lösung. Die dabei entstehende Rotfärbung wird zu einer kolorimetrischen Bestimmung des Kreatinins benutzt. Die Kreatininreaktion selbst ist nicht beständig haltbar; daher wird als Standardlösung eine Kaliumbichromatlösung von bestimmter Konzentration verwandt.

Lösungen:

1. Eine $^1/_2$-Normal-Kaliumbichromatlösung. Herstellung: 73,625 g Kalium bichromicum purissimum werden in einem Messkolben zu 1 Liter in destilliertem Wasser gelöst. — Die Lösung ist völlig haltbar.
2. Eine 1,2%ige Pikrinsäurelösung.
3. 10%ige Natronlauge.

Geräte: Ein Kolorimeter (empfehlenswert das von Duboscq), das gestattet, die Höhe der Flüssigkeitssäulen auf 0,1 mm genau abzulesen. Ein 500 ccm Messkolben mit Glasstöpsel, Bürette 20—25 ccm.

Ausführung: In das eine Rohr des Kolorimeters wird $^1/_2$-Normal-Kaliumbichromatlösung eingegossen und genau bis auf 8 mm eingestellt. Um mit möglichst grosser Sicherheit zu arbeiten, empfiehlt es sich, etwas Bichromatlösung auch in das 2. Rohr des Kolorimeters einzugiessen und mit dieser Lösung den kolorimetrischen Gleichspunkt aufzusuchen. Das

[1] Folin, Beitrag zur Chemie des Kreatinins und Kreatins im Harne. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1904, Bd. 41, S. 223.

Mittel von 3 oder 4 Beobachtungen darf nicht mehr als 0,1 mm vom richtigen Wert (8 mm) abweichen und die Differenz zwischen je 2 Beobachtungen soll 0,3 mm nicht überschreiten. Nach einiger Übung ist der richtige Punkt leicht und sicher aufzufinden.

Aus einer Bürette werden 10 ccm Harn in einen 500 ccm Messkolben abgemessen und 15 ccm Pikrinsäure, sowie 5 ccm Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit wird ein paar Mal geschüttelt und 5 Minuten ruhig stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der Messkolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und kräftig gemischt. Mit dieser Lösung wird nun sofort das 2. Kolorimeterrohr ausgespült und dann gefüllt. Wie vorher wird sodann der kolorimetrische Wert mittels der im andern Rohr befindlichen Bichromatlösung bestimmt.

Berechnung: Die Testlösung ist so gewählt, dass eine Lösung von 10 mg Kreatinin (mit 5 ccm Natronlauge und 15 ccm Pikrinsäure) auf 500,0 aufgefüllt **8,1** mm erfordern, um dieselbe Farbe wie 8 mm der Testlösung zu liefern. Daraus berechnet sich der Kreatiningehalt des zu untersuchenden Harns wie folgt:

Ist x = abgelesener Kolorimeterwert, so ergibt sich der Kreatiningehalt der verwendeten 10 ccm Urin $= \frac{8{,}1}{x} \cdot 10$ mg.

Geben die kolorimetrischen Bestimmungen Werte unter 5 mm, dann macht man eine zweite Bestimmung unter Anwendung von nur 5 ccm Urin oder es werden 25 ccm Harn zuerst mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Bestimmung mit 10 ccm des verdünnten Harns wiederholt. Statt dessen kann man die Bestimmung mit 10 ccm unverdünnten Harns ausführen, füllt aber statt auf 500 auf 1000 auf.

Gibt die erste kolorimetrische Untersuchung dagegen Werte, die über 13 mm liegen, dann wird die Bestimmung mit 20 ccm Harn wiederholt. Mit andern Worten: Die zur Anwendung kommenden Harnmengen sollen bei der kolorimetrischen Untersuchung 7—15 mg Kreatinin pro 500 ccm Flüssigkeit enthalten.

Werte: Die tägliche Kreatininausscheidung des Erwachsenen beträgt bei gemischter Nahrung 0,8—1,2 g. Sie steigt bei Fleischzufuhr, sinkt bei vegetarischer Kost. Das Kreatinin stammt aus dem Muskelfleisch und wird zum Teil im Körper gebildet, zum Teil mit der Nahrung eingeführt. Eine weitere Umwandlung des Kreatinins im Körper findet nicht statt.

Fehlerquellen: Man verwende keine Kaliumbichromatlösung von anderer Konzentration wie die angegebene als Testflüssigkeit, da sonst die Werte unrichtig werden.

Genauigkeit: Für praktische Zwecke genügend.

Zystinbestimmung nach Gaskell[1].

Prinzip: Das Zystin wird mit Azeton aus essigsaurer Lösung gefällt, nachdem vorher Phosphate und Oxalate des Urins durch Alkalisierung und Kalziumchloridzusatz niedergeschlagen und abfiltriert sind. Das abfiltrierte Zystin wird in Ammoniak gelöst, nochmals unter Essigsäurezusatz mit Azeton gefällt, filtriert, getrocknet und gewogen.

Lösungen:

1. gesättigte Chlorkalziumlösung.
2. $2\,^1/_2\,\%$ Ammoniaklösung: von dem gebräuchlichen Ammoniak (0,960 spez. G.) werden 125 ccm mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt.
2. Reines Azeton.

Geräte: Die zur Gewichtsanalyse nötigen Apparate und Filter, Trockenschrank, Wägegläschen, Trichter, Bechergläser, Gummiwischer, Messkolben zu 200 ccm.

Ausführung: Um zu vermeiden, dass Zystinkrystalle im Harnsediment der quantitativen Bestimmung entgehen, ist der Urin zuerst zu filtrieren, die auf dem Filter gesammelten Kristalle in $2\,^1/_2\,\%$ Ammoniaklösung zu lösen und dann entsprechend der im folgenden dargestellten Methode gesondert zu behandeln.

200 ccm filtrierter Urin werden in ein Becherglas abgemessen, mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch Zusatz von Kalziumchlorid im Überschuss (15—20 ccm werden genügen) die Phosphorsäure und Oxalsäure ausgefällt. Nach kurzem Stehen wird der Niederschlag filtriert und mit schwach ammoniakalischem Wasser nachgewaschen.

Das Filtrat wird in einem Becherglas mit der gleichen Menge Azeton versetzt und dann mit Essigsäure angesäuert. Nun tritt sehr langsam (nicht sofort!) ein Niederschlag auf; man lässt daher zur völligen Ausfällung das Gemisch 3—4 Tage stehen. Dann wird der Niederschlag, der sich zum grössten Teil am Glase festgesetzt hat, mit Hilfe des Gummiwischers auf ein Filter gebracht und mit destilliertem Wasser sorgfältig gewaschen. Jetzt löst man den Niederschlag auf dem Filter in $2\,^1/_2\,\%$ Ammoniaklösung und bringt ihn wieder in ein Becherglas. Die ammoniakalische Lösung wird mit dem gleichen Volum Azeton versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Diesmal entsteht der Niederschlag rascher und kann nach 12—24 stündigem Stehen auf einem gewogenen Filter gesammelt werden. Dieses wird nach kurzem Waschen mit destilliertem Wasser in einem Wäge-

[1] Gaskell, A method of quantitative estimation of Cystine in urine. Journal of Physiology 1907/08, Bd. 36, S. 142.

glas bei 80° getrocknet, in den Exsikkator gestellt und bedeckt gewogen (der Niederschlag nimmt rasch Feuchtigkeit auf).

Die schneeweisse Substanz kann als Zystin durch mikroskopische Untersuchung oder Polarisation identifiziert werden.

Zu der Kristallographie ist zu bemerken, dass Zystin in solchem Falle verschiedene Formen zeigt. Ausser den bekannten sechsseitigen Tafeln findet man Parallelogramme und Spindelformen. Die beiden letzteren gehen nach Auflösung in Normalsalzsäure und Wiederausfällung mit Azeton in die hexagonale Form über.

Polarimetrie: Die spezifische Drehung des Zystins beträgt

in ammoniakalischer Lösung	— 97,5
in salzsaurer Lösung	— 222,6

Werte: Das Zystin ist ein normales Produkt des intermediären Stoffswechsels, das aber nur unter abnormen Bedingungen im Urin auftritt. — Bei der Zystinurie findet man im Urin Zystinwerte bis zu 1,5 g pro die.

Fehlerquellen: Nicht bekannt.

Genauigkeit: Nach Gaskell hat man bei den durchschnittlich vorhandenen Mengen mit Verlusten von 2—3 % zu rechnen.

Trockene Veraschung von festen und flüssigen Substanzen.

Prinzip: Zur Bestimmung der Erdalkalien und Alkalien wird die Substanz erst verkohlt, die Kohle mit heissem Wasser ausgezogen und nun erst völlig verascht. Die erhaltene Asche wird dann mit verdünnter Salzsäure extrahiert. — Für die Bestimmung der in starker Hitze flüchtigen Elemente (Chlor, Schwefel und Phosphor) stellt man eine Aschenschmelze unter Zusatz von Soda und Natriumnitrat her.

Chemikalien:

1. Natrium carbonicum purissimum pro analysi,
2. Natrium nitricum purissimum pro analysi.

Geräte: Ein entsprechend grosser Platin- oder Silbertiegel.

Vorbereitung der Substanz: Feste Substanzen werden möglichst pulverisiert und im Trockenschrank getrocknet. Flüssige Substanzen, z. B. Harn, werden in die Platinschale abgemessen, auf dem Wasserbad eingedampft und dann, ebenfalls bei ca. 110°, resp. im Exsikkator getrocknet.

Ausführung: I. Asche für Alkalien und Erdalkalien.

Eine gewogene Menge der Substanz (resp. der Trockenrückstand der abgemessenen Flüssigkeitsmenge) wird in dem Platintiegel langsam erhitzt.

Am besten bewegt man anfangs die Flamme beständig unter dem Tiegel hin und her. Allmählich beginnt dann die Masse sich aufzublähen, es entweichen übelriechende Gase. Man muss, um Substanzverlust durch Verspritzen zu vermeiden, noch immer sehr vorsichtig erhitzen. Gleichzeitig versucht man die entweichenden Gase zu entzünden. Sobald dies gelungen ist, erhitzt man nur noch so viel, als nötig ist, um die Selbstverbrennung der Substanz resp. dieser Gase zu erhalten. Nach einiger Zeit hört die Entwicklung der brennbaren Gase auf, die Flamme erlischt und die Substanz ist verkohlt. Sind grössere Kohlenpartikel vorhanden, so empfiehlt es sich, diese mit einem Platinspatel zu zerkleinern und unter nochmaligem Erhitzen auf Vollständigkeit der Verkohlung zu prüfen.

Die Kohle wird nun möglichst fein zerkleinert und mit heissem Wasser mehrfach extrahiert. Das Extrakt wird durch ein aschefreies Filter abfiltriert. Das Filtrat muss wasserklar sein (bei ungenügender Verkohlung ist es dunkel).

Dieses Filtrat wird zur späteren Untersuchung bei Seite gestellt.

Das benützte Filter kommt in den Platintiegel und wird samt der Kohle im Wärmeschrank getrocknet. Dann wird wieder auf freier Flamme erhitzt, erst langsam, bis das Filter verbrannt ist, später aber kräftig so lange, bis die Kohlefarbe völlig verschwunden ist. Es bleibt eine grauweisse Substanz zurück, die Asche. Diese wird mit verdünnter Salzsäure gelöst und von den geringen Mengen unlöslicher Substanz (Kohlereste, Silikate) abfiltriert (mit verdünnter Salzsäure nachwaschen!). Die salzsaure Lösung wird mit dem Kohlenextrakt vereinigt und zu bestimmtem Volum aufgefüllt. Die so erhaltene Aschenlösung bildet dann das Ausgangsmaterial für die speziellen Analysen.

II. Asche für Chlor, Schwefel und Phosphorsäure.

Zu der zu veraschenden Substanz fügt man im Tiegel je 2—3 g reine Soda und Natriumnitrat und vermengt die Substanzen durch Umrühren mit einem Glasstab (mit Gummiwischer nachher zu reinigen!). Nun wird der Tiegel allmählich unter beständigem Bewegen des Brenners[1]) erhitzt. Die Mischung bläht sich auf, es entweichen Gase und an einzelnen Stellen kommt es unter Lichterscheinungen zur Verpuffung des Gemenges. Wenn man stets vorsichtig erhitzt, so dass diese Entzündung nicht an grösseren Mengen zugleich vor sich geht, so sind Verluste durch Verspritzen bei der kleinen Explosion leicht zu vermeiden. — Allmählich wird der ganze Inhalt verpufft sein und man kann nun ruhig stärker erhitzen: Der Inhalt

[1]) Für Schwefelanalysen empfiehlt sich wegen des Schwefelgehalts des Leuchtgases die Verwendung eines Spiritusbrenners.

beginnt zu schmelzen und wird allmählich klar und glasig durchsichtig. Nun hat man noch etwaige an der Tiegelwand haftende Reste durch Erhitzen zu oxydieren und zu schmelzen und lässt hierauf den Tiegel erkalten. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heissem Wasser auf. Die Lösung kann sofort zur Chlorbestimmung nach Volhard sowie zur Phosphorsäurebestimmung nach der Uranmethode verwandt werden. Für die Schwefelanalysen dagegen ist es erforderlich, die Lösung mehrmals (ca. 3 mal) mit Salzsäure abzurauchen: Man setzt 100 ccm konzentrierte Salzsäure zu der Aschenlösung (starke CO_2-Entwicklung und Auftreten von braunen NO_2-Dämpfen) und erhitzt auf dem Wasserbad bis zur Trockne. Der Rückstand wird wieder in 100 ccm Salzsäure gelöst und wiederum eingedampft. Nach 3maligem Abrauchen dürfte die Salpetersäure des Natriumnitrats, die sonst stören kann, entfernt sein.

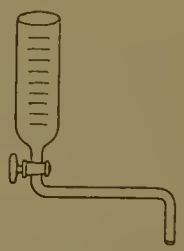
Feuchte Veraschung nach Neumann[1].

Prinzip: Die Oxydation wird bewirkt durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Da es niemals zu einer Verkohlung kommt (Kohlenbildung verlangsamt die Oxydation!), so geht die Veraschung sehr rasch vor sich.

Säuregemisch: Man fügt in einem Becherglas zu einer abgemessenen Menge reiner konzentrierter Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) dasselbe Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung erhitzt sich sehr stark!

Geräte: Ein Hahntrichter mit Tropfkapillare und zweimaliger rechtwinkliger Biegung seines Rohrs (s. Abb. 19). Am besten ist das Gefäss graduiert. Ein Inhalt von 100—150 g genügt. Ein Jenenser Rundkolben mit langem Hals von ca. 500 g Inhalt oder für geringere Substanzmengen ein Jenenser Kjeldahlkolben von 300 g Inhalt.

Abb. 19.



Ausführung: Trockensubstanzen und kleine Flüssigkeitsmengen (bis zu 100—200 ccm) können ohne weiteres zur Veraschung verwandt werden. Grössere Harnmengen werden nach einem noch zu beschreibenden Verfahren (s. S. 124) eingeengt. Blut wird am besten vorher eingedampft. Fett- oder kohlehydratreiche Flüssigkeiten, z. B. Milch, werden vor der Veraschung mit

[1] Neumann, Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) etc. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1902, Bd 37, S. 115.

—, s. auch Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. 1897, S. 552; 1900, S. 159; 1902, S. 362.

1 %iger reiner Kalilauge bis zur Sirupdicke eingedampft, um ein nachheriges Stossen zu vermeiden.

Die Veraschung mit dem Säuregemisch wird in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt. Die Substanz, welche eventuell in der eben beschriebenen Weise vorbehandelt ist, wird in den Rundkolben mit gemessenen Mengen Säuregemisch (etwa 5—10 ccm) übergossen und mit mäßiger Flamme erwärmt [1]). Sobald die Entwicklung der braunen Nitrosodämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahntrichter tropfenweise weiteres Gemisch (annähernd gemessene Mengen) hinzu und fährt damit fort, bis ein Nachlassen der Reaktion eintritt und die Intensität der braunen Dämpfe abgeschwächt erscheint. Um zu entscheiden, ob die Substanzzerstörung beendet ist, unterbricht man das Hinzufliessen des Gemisches für kurze Zeit, erhitzt aber weiter, bis die braunen Dämpfe verschwunden sind, und beobachtet, ob sich die Flüssigkeit im Kolben dunkler färbt oder gar noch schwärzt. Ist dies der Fall, so lässt man wieder Gemisch zufliessen und wiederholt nach einigen Minuten die obige Probe. Wenn nach dem Abstellen des Gemisches und dem Verjagen der braunen Dämpfe die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt, dann ist die Veraschung beendet. Ist die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt, so wird sie beim Erkalten völlig wasserhell. Nun fügt man 3 mal so viel Wasser hinzu, wie Säuregemisch verbraucht wurde, erhitzt und kocht etwa 5 bis 10 Minuten. Dabei entweichen braune Dämpfe, welche von der Zersetzung der entstandenen Nitrosylschwefelsäure herrühren.

Veraschung grosser Mengen Harn nach Neumann [2]).

Prinzip: Um grosse Mengen Harn (z. B. 500 ccm zur Eisenbestimmung) für die Veraschung ohne Stossen schnell und quantitativ zu konzentrieren, lässt man beständig kleine Mengen des mit Salpetersäure versetzten Harns zu konzentrierter siedender Salpetersäure fliessen.

Ausführung: Der abgemessene Harn wird in einen Kolben mit konzentrierter Salpetersäure ($^1/_{10}$ des Harnvolums) gemischt und durch einen Hahntrichter tropfenweise in einen Jenaer Rundkolben ($^1/_2$—$^3/_4$ Liter

[1]) Sind grosse Mengen organischer Substanz zu zerstören, wie z. B. in sehr zuckerreichen Harnen, so lässt man nach dem Hinzufügen des Säuregemischs (evt. unter Abkühlung) erst die Hauptreaktion vorübergehen, ehe man erwärmt.

[2]) Neumann, Verdampfung und Veraschung grosser Mengen Harn. Arch. f. Anat. und Physiol. (physiol. Abt.) 1902, S. 363.

Inhalt) übergeführt, in dem sich bei Beginn der Operation 30 ccm konzentrierte siedende Salpetersäure befinden. Man reguliert nun das Zutropfen des Harnes so, dass bei starkem Sieden der Flüssigkeit, das am besten durch ein Baboblech erzielt wird, keine zu grosse Volumvermehrung (höchstens bis zu etwa 100 ccm) im Kolben eintritt. Kolben und Hahntrichter werden mit wenig verdünnter Salpetersäure nachgespült; gegen den Schluss der Verdampfung wird die Flamme verkleinert. Hat man die Flüssigkeit bis auf etwa 50 ccm konzentriert, so gibt man durch den Hahntrichter gemessene Mengen des Neumannsehen Säuregemisches hinzu und verascht weiter in der oben beschriebenen Weise.

Salzsäurebestimmung in festen und flüssigen Substanzen nach Neumann[1].

Prinzip: Bei der Säuregemischverasehung entweicht alles Chlor (aus Chloriden) in Form von Salzsäure. Lässt man nun diese Dämpfe über eine Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt gehen, so wird die Salzsäure quantitativ als Chlorsilber gefällt. Nach Entfernung der mit übergegangenen salpetrigen Säure (eventuell aueh Blausäure) dureh Kochen und dureh Kaliumpermanganat, sowie nach Zersetzung des letzteren durch Eisenoxydulsalz wird das überschüssige Silber naeh der Volhardsehen Methode mittels Rhodanammonium zurüektitriert. Man verwendet wässriges Säuregemiseh, da bei Anwendung des konzentrierten leieht etwas Chlor als solches entweicht.

Lösungen:

1. Wässriges Säuregemisch, bestehend aus gleichen Volumteilen Wasser, konzentrierter Salpetersäure (D = 1,4) und konzentrierter Schwefelsäure.
2. 5% Kaliumpermanganatlösung.
3. 5% Ferroammonsulfatlösung (mit Sehwefelsäure bis zur Klärung versetzt).
4. Die zur Volhardschen Chlorbestimmung nötigen Lösungen.

Apparate: In den Tubus einer Retorte von ea. $^1/_2$ Liter Inhalt ist ein Tropftrichter luftdicht eingeschliffen. Das Rohr der Retorte verjüngt sieh so, dass es leieht dureh den Hals eines Kolbens von $^1/_2$ Liter Volumen

[1] Neumann, Einfache Veraschungsmethode (Säuregemischverascliung) und vereinfachte Bestimmung von Aschenbestandteilen mittels dieser Methode. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1902, Bd. 37, S. 135 und Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., 1905, S. 215.

hindurchgeht. Dieser als Vorlage dienende Kolben liegt in einer Schale, welche zur Kühlung mit Wasser gefüllt ist.

Ausführung: Feste Substanzen werden feucht oder trocken in die Retorte gebracht; Flüssigkeiten müssen vorher bei schwacher Sodaalkaleszenz soweit wie möglich konzentriert werden.

Nachdem man in den Vorlagekolben überschüssige, genau abgemessene Mengen Silberlösung gegeben hat, fügt man so viel Wasser hinzu, dass $^1/_4$ des Kolbens mit Flüssigkeit gefüllt ist. Sodann legt man ihn in die mit Wasser gefüllte Schale und schiebt das Retortenrohr so hinein, dass sein Ende sich etwa 1 cm über der Flüssigkeit befindet. Nunmehr setzt man den Tropftrichter in den Tubus luftdicht ein und lässt aus demselben das verdünnte Säuregemisch langsam unter Erwärmen eintropfen. Das übergehende Destillat erzeugt alsbald in der Silberlösung weisse Trübung oder Niederschlag von Chlorsilber. Nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde prüft man, ob noch Salzsäure übergeht. Dazu lässt man aus derselben Bürette, aus welcher man die Silberlösung für die Vorlage abgemessen hat, 1—2 ccm in ein weites Reagensglas fliessen und lässt das zu prüfende Destillat in dieses tropfen. Wenn kein Chlorsilber mehr ausfällt, ist die Destillation beendet. Die zu den Proben benutzten Silbermengen werden quantitativ mit der Hauptmenge in der Vorlage vereinigt; ausserdem notiert man die Gesamtsilbermenge nach dem Stande in der Bürette.

Da die mitübergegangene salpetrige Säure die Titration mit Rhodanlösung stört, so muss sie vorher entfernt werden. Zu dem Zwecke kocht man 5—10 Minuten (am besten, um Stossen zu vermeiden, auf einem Baboblech), bis alle braunen Dämpfe entwichen sind. Der Rest der salpetrigen Säure wird durch Zufügen von Kaliumpermanganat bis zur beginnenden Rotfärbung wegoxydiert und dann der Überschuss an Permanganat durch einige Tropfen Ferroammonsulfat entfärbt.

Nach völligem Erkalten wird unter Hinzufügen von 5 ccm Eisenoxydammoniakalaun mit der Rhodankaliumlösung zurücktitriert. Man gibt letztere schnell unter starkem Umschütteln hinzu, bis gerade eine rötlichbräunliche Färbung eintritt, welche bei ruhigem Stehen 5—10 Minuten erhalten bleibt, dann aber allmählich durch Zersetzung des Chlorsilbers verschwindet.

Berechnung: Durch Subtraktion der verbrauchten Rhodankaliummenge von dem Gesamtsilber erhält man die Silbermenge, welche durch die in der Substanz enthaltene Salzsäure als Chlorsilber gefällt war: man kann daraus nach der Titerstellung die Salzsäuremenge leicht ermitteln.

Werte: Im Harn, siehe Volhardsche Methode, in Nahrung resp. Kot siehe Tabellen.

Kritik der Methode: Die Methode gibt genaue Resultate und ist sicherer als die leicht zu Verlusten führende Bestimmung nach trockener Veraschung.

Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach Neumann[1].

Prinzip: Die Substanz wird durch die Säuregemisch-Veraschung zerstört. Aus der Aschenlösung wird nach bestimmten Vorschriften die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird sodann in überschüssiger $^n/_2$ Natronlauge gelöst; nach dem Wegkochen des Ammoniaks und völligem Erkalten wird mit $^n/_2$ Schwefelsäure zurücktitriert. Da 1 Molekül P_2O_5 des gelben Niederschlags bei dieser Behandlung zu seiner Neutralisation unter Anwendung von Phenolphtalein 56 Moleküle NaOH erfordert, so entsprechen jedem verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_2$ Natronlauge 1,268 mg P_2O_5.

Lösungen:

1. 50%ige Ammonnitratlösung.
2. 10%ige Ammonmolybdatlösung (kalt gelöst und filtriert).
3. $^n/_2$ Natronlauge und $^n/_2$ Schwefelsäure.
4. 1%ige alkoholische Phenolphtaleinlösung.

Geräte: Der zur Veraschung nötige Apparat. 2 Büretten à 50 ccm.

Ausführung: Die Substanz wird der Säuregemischveraschung[2] unterworfen. Unter der Annahme, dass für die Veraschung nicht mehr als 40 ccm Säuregemisch[3] verwendet werden, werden ca. 140 ccm Wasser zu dem Veraschungsprodukt hinzugegeben, sodass man etwa 150—160 ccm Flüssigkeit hat[4]. Nach dem Zufügen von 50 ccm Ammonnitratlösung[5] wird auf etwa 70—80° erhitzt d. h. bis gerade Blasen

[1] Neumann. Einfache Veraschungsmethode (Säuregemischveraschung) und vereinfachte Bestimmung von Aschenbestandteilen mittels dieser Methode. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1902, Bd. 37, S. 129.

[2] Will man die Untersuchung in rein anorganischer Lösung vornehmen, so fügt man 10 ccm Säuregemisch hinzu und füllt auf 150 ccm mit Wasser auf.

[3] Es ist darauf zu achten, dass man von dem Säuregemisch ausser den anfangs zugesetzten 10 ccm so wenig wie möglich, zweckmäßig aber im ganzen nicht mehr als 40 ccm verbraucht; aus diesem Grund muss man die Temperatur bei der Veraschung möglichst niedrig halten. Gebraucht man mehr als 40 ccm Gemisch, so muss man die angewendete Menge annähernd genau kennen und das in der zweitnächsten Anmerkung Gesagte berücksichtigen.

[4] Etwa die Hälfte des Säuregemischs verflüchtigt sich während der Veraschung.

[5] Wurde bei der Veraschung mehr als 40 ccm Säuregemisch verwendet, so ist die Verdünnung mit Wasser und die Menge des Ammonnitrats in demselben Verhältnis zu vermehren. Von letzterem muss während der Abscheidung des gelben Niederschlags soviel in der Flüssigkeit sein, dass etwa der 5. Teil derselben 50% Ammonnitratlösung ist.

aufsteigen; darauf werden 40 ccm Ammonmolybdat[1]) hinzugegeben. Man schüttelt den entstandenen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak etwa $^1/_2$ Minute gründlich durcheinander, wodurch sich derselbe körniger abscheidet und lässt 15 Minuten in einem Stativringe stehen.

Das Filtrieren und Auswaschen geschieht durch Dekantieren; man verwendet dünnes, am besten aschenfreies Filterpapier, welches beim späteren Auflösen des Niederschlags in verdünnter Natronlauge leicht zerreisst und sich dann durch die ganze Flüssigkeit verteilt. Die Filter, welche einen Radius von 5—6 cm haben, werden entweder als Faltenfilter oder als glatte Filter unter Benutzung dünner Filtrierstäbe angewendet. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit eiskaltem Wasser gefüllt, um die Filterporen zusammenzuziehen und so zu verhindern, dass die noch warme Lösung infolge des äusserst feinen Niederschlags nicht ganz klar filtriert. Um bequem zu dekantieren, legt man den auf dem Stativring befindlichen Kolben etwas höher als das Filter und lässt durch Neigen des Kolbenhalses die klare Flüssigkeit ohne Unterbrechung durch das Filter fliessen, indem man den Zufluss nach dem Abfluss reguliert. Auf diese Weise kann man erreichen, dass nur sehr wenig Niederschlag auf das Filter kommt, welches stets nur bis zu $^2/_3$ seines Volums gefüllt wird. Das Auswaschen geschieht in der Weise, dass man zu dem im Kolben zurückgebliebenen Niederschlage unter vollständiger Bespülung der Kolbenwandungen etwa 150 ccm eiskalten Wassers zusetzt, heftig durchschüttelt und in dem Stativring absitzen lässt. Während dessen wird auch das Filter 2 mal mit eiskaltem Wasser gefüllt. Man dekantiert dann wieder, wie oben beschrieben und wiederholt das Auswaschen im Ganzen etwa 3—4 mal, bis das Waschwasser gerade nicht mehr gegen Lakmuspapier sauer reagiert[2]).

Nunmehr gibt man das ausgewaschene Filter in den Kolben hinein zu der Hauptmenge der Fällung, fügt etwa 150 ccm Wasser hinzu, zerteilt durch heftiges Schütteln das Filter durch die ganze Flüssigkeit und löst den gelben Niederschlag, indem man aus einer Bürette gemessene Mengen $^n/_2$ Natronlauge hinzufügt, unter beständigem Schütteln und ohne zu erwärmen eben gerade zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Sodann wird ein Überschuss von 5—6 ccm $^n/_2$ Natronlauge hinzugefügt und die Flüssigkeit

---

[1]) 40 ccm Ammonmolybdat reichen aus für 60 mg P_2O_5. Es ist zweckmäßig, die Substanzmenge so zu wählen, dass sie nicht mehr als 50 mg P_2O_5 enthält, weil man sonst unnötig viel von den Normallösungen gebraucht und die Bestimmungen selbst bei 15 mg P_2O_5 noch sehr zuverlässige Resultate geben.

[2]) Das Auswaschen muss ohne Unterbrechung vor sich gehen, weil der gelbe Niederschlag bei längerer Berührung mit Wasser in letzterem nicht ganz unlöslich ist.

so lange (etwa 15 Minuten) gekocht, bis mit den Wasserdämpfen kein Ammoniak mehr entweicht (Prüfung mit feuchtem Lakmuspapier). Nach völligem Abkühlen unter der Wasserleitung und Ergänzen der Flüssigkeitsmenge auf etwa 150 ccm wird durch Hinzufügen von 6—8 Tropfen Phenolphtaleinlösung die Flüssigkeit stark gerötet[1]) und der Überschuss an Alkali durch $^n/_2$ Säure zurücktitriert, indem man auf eben eintretende Rötung einstellt. Der Farbenumschlag ist sehr scharf.

Berechnung: Die Anzahl der zugefügten Kubikzentimeter $^n/_2$ Natronlauge abzüglich der verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_2$ Säure ergeben mit 1,268 multipliziert die Menge P_2O_5 in Milligrammen.

Werte: Im Harn, siehe Bestimmung nach Pinkus-Neubauer. In Nahrung und Kot, siehe Tabellen.

Fehlerquellen: Es ist für die Genauigkeit der Bestimmung wichtig, dass bei der Veraschung nicht zu viel Schwefelsäuregemisch verbraucht wurde (siehe oben!). Auch die zugesetzte Ammonnitratmenge muss genau der Vorschrift entsprechen.

Genauigkeit: Bei exakter Durchführung der Methode weichen die Resultate nicht wesentlich von denen der gewichtsanalytischen ab.

Anmerkung: An Stelle des langwierigen Filtrierens kann, unbeschadet der Genauigkeit, abgesaugt werden.

Eisenbestimmung nach Neumann[2]).

Prinzip: Die Substanz wird durch die Säuregemisch-Veraschung zerstört. In der Aschelösung wird ein Niederschlag von Zinkammoniumphosphat erzeugt, welcher quantitativ alles Eisen mitfällt. Durch das so abgetrennte Eisenoxyd werden nach dem Lösen in Salzsäure aus Jodkalium äquivalente Mengen Jod frei gemacht, welche nach Stärkezusatz mit einer ca. $^n/_{250}$ Thiosulfatlösung gemessen werden; dieselbe wird gegen eine unter Säurezusatz hergestellte, sehr verdünnte Eisenchloridlösung eingestellt.

Erforderliche Lösungen. 1. Eisenchloridlösung, enthaltend 2 mg Fe in 10 ccm. Dieselbe wird hergestellt, indem man genau 20 ccm der Freseniusschen Eisenchloridlösung[3]), welche 10 g Fe im Liter enthält und von der Firma Kahlbaum-Berlin bezogen werden kann, in

[1]) Wird die Flüssigkeit nicht stark rot, so müssen noch einige Kubikzentimeter $^n/_2$ Natronlauge zugefügt werden. Nach abermaligem Erhitzen (Prüfung auf Ammoniak) muss die Lösung stark rot bleiben.

[2]) Neumann, Einfache Veraschungsmethode u. s. w. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1902, Band 37, S. 125. Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. 1905, S. 211.

[3]) Fresenius, Quantitative Analyse I, S. 288.

einen Litermesskolben fliessen lässt, mit etwa 2 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und dann genau zum Liter auffüllt. Diese Lösung ist lange unverändert haltbar; man verwahrt sie zweckmäßig in einer braunen Flasche.

2. Etwa $^n/_{250}$ Thiosulfatlösung. Man löst 1 g Natriumthiosulfat und 1 g Ammoniumkarbonat (beides annähernd genau abgewogen) in etwa 1 Liter Wasser. Aufbewahrung ebenfalls in brauner Flasche.

3. Stärkelösung. Man löst in $^1/_2$ Liter kochenden Wassers 1 g lösliche Stärke (Schering) und kocht noch weitere 10 Minuten.

4. Zinkreagens. Etwa 25 g Zinksulfat und etwa 100 g Natriumphosphat werden jedes für sich in Wasser gelöst und die Lösungen in einem Litermesskolben vereinigt. Der entstandene Niederschlag von Zinkphosphat wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gerade gelöst und die Lösung sodann zum Liter aufgefüllt.

Alle zur Eisenbestimmung benutzten Reagentien müssen frei von Eisen sein.

Titerstellung der Thiosulfatlösung. Da die sehr verdünnte Thiosulfatlösung nicht unverändert haltbar ist, so muss bei jeder Bestimmung der Titer derselben festgestellt werden. Dieses geschieht leicht und schnell in folgender Weise: 10 ccm Eisenchloridlösung werden in einem Kolben mit etwas Wasser, einigen Kubikzentimentern Stärkelösung und etwa 1 g (nach dem Augenmaß) Jodkalium versetzt, auf etwa 50—60° erwärmt und mittels der Thiosulfatlösung titriert, bis die blaue Farbe über rotviolett gerade verschwindet und die Flüssigkeit 5 Minuten lang farblos bleibt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung entsprechen dann gerade 2 mg Fe.

Der Titer der Thiosulfatlösung ändert sich in den ersten beiden Wochen nach der Herstellung sehr wenig, dann aber schneller. Es ist zweckmäßig, eine Thiosulfatlösung nur so lange zu benutzen, als sich der Titer nicht um mehr als $^1/_2$ ccm verändert hat; entsprechen also anfangs 8 ccm 2 mg Fe, so kann man die Lösung benutzen, bis $8^1/_2$ ccm 2 mg Fe entsprechen.

Ausführung der Eisenbestimmung. Die Substanz wird der Säuregemisch-Veraschung unterworfen[1]). Die mit der dreifachen Menge Wasser verdünnte und etwa 10 Minuten gekochte Aschenlösung wird nach dem Abkühlen (und event. Zugabe von genau abgemessenen

[1]) Will man die Bestimmung in rein anorganischer, schwach eisenhaltiger Lösung ausführen, so ist es nötig, vor dem Zusatz des Zinkreagens mit 5 ccm konzentr. Schwefelsäure anzusäuern, damit bei der Neutralisierung durch Ammoniak genügende Mengen Ammonsalz eine vollständige Abscheidung des Niederschlags bewirken.

10 ccm Eisenchloridlösung) mit 20 ccm Zinkreagens und dann mit Ammoniak (unter Abkühlung) so lange versetzt, bis der weisse Zinkniederschlag gerade bestehen bleibt. Bis zur annähernden Neutralisation nimmt man konzentriertes, dann verdünntes Ammoniak. Nun gibt man ein wenig Ammoniak im Überschuss hinzu, bis der weisse Niederschlag gerade verschwindet und erhitzt auf einem Baboblech zum Sieden. Wenn kristallinische Trübung eingetreten ist, erhitzt man noch etwa 10 Minuten; hierbei ist Vorsicht nötig, da die Flüssigkeit zuweilen hochgeschleudert wird[1]). Der kristallinisch abgeschiedene Niederschlag setzt sich schnell ab und kann leicht durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt werden. Man setzt den Rundkolben auf einen Stativring, giesst die heisse Flüssigkeit durch ein kleines, aschefreies, anliegendes Filter von 3—4 cm Radius und prüft eine kleine Probe des Filtrats mit Salzsäure und Rhodankalium; es darf dabei keine oder nur äusserst schwache Rotfärbung eintreten. War die Färbung deutlich rot, so muss man das schon Filtrierte zurückgiessen, nochmals auf dem Baboblech erhitzen und wieder prüfen. Der Niederschlag im Rundkolben wird nun etwa 3 mal durch Dekantieren mit heissem Wasser ausgewaschen; das letzte Waschwasser darf dann, wenn man etwa 5 ccm davon mit einigen Kristallen Jodkalium, Stärkelösung und einem Tropfen Salzsäure versetzt, keine oder nur äusserst schwache Violettfärbung zeigen (Prüfung auf Jod freimachende Substanzen, z. B. salpetrige Säure).

Nunmehr wird der Trichter mit dem Filter auf den Rundkolben, in dem sich noch die Hauptmenge des Niederschlags befindet, gesetzt, das Filter zweimal mit verdünnter heisser Salzsäure gefüllt und dann mit heissem Wasser 4—5 mal ausgewaschen. Eine Probe des letzten Waschwassers darf ebensowenig wie das Filter mit Rhodankalium eine Rotfärbung geben. Jetzt befindet sich das ganze Eisen in salzsaurer Lösung im Kolben. Da aber für die Titration die Flüssigkeit nur schwach sauer sein darf, so wird zunächst mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, bis gerade wieder der weisse Zinkniederschlag bestehen bleibt, dann auf dem Wasserbad erhitzt und durch tropfenweises Zugeben von verdünnter Salzsäure gerade wieder völlig klar gelöst. Diese Lösung wird nach Abkühlen auf 50—60° genau in derselben Weise titriert, wie es für die 10 ccm Eisenchloridlösung bei der Titerstellung der Thiosulfatlösung angegeben ist. Der Farbenumschlag ist äusserst scharf.

Berechnung. Dieselbe ist äusserst einfach. Ergab die Titerstellung, dass 10 ccm Eisenchloridlösung (= 2 mg Fe) 9,2 ccm Thiosulfatlösung erfor-

[1]) Man verhindert das Stossen am besten, wenn man die Flüssigkeit in starkem Sieden hält.

derten und wurden bei der Haupttitration 12,5 ccm Thiosulfat verbraucht, so berechnet sich aus der Proportion:

$$9{,}2 : 2 \quad 12{,}5 : x$$
$$x = 2{,}72 \text{ mg Fe.}$$

Bemerkungen. 20 ccm Zinkreagens sind ausreichend für 5—6 mg Fe. Man wählt die Substanzmenge für eine Bestimmung zweckmäßig so, dass darin 2—3 mg Fe vorhanden sind, z. B. bei Blut 5—6 g, bei getrockneten Fäzes 3—4 g.

Hat man selbst in grossen Mengen Substanz, z. B. in 500 ccm Harn, sehr wenig Eisen, so muss man genau abgemessene 10 ccm Eisenchloridlösung vor dem Hinzufügen des Zinkreagens hineingeben, um eine vollständige, der Eisenmenge entsprechende Jodabscheidung zu erhalten. Man zieht in diesem Falle von den Kubikzentimetern Thiosulfatlösung, welche bei der Haupttitration verbraucht wurden, die Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfatlösung ab, welche bei der Titerstellung von 10 ccm Eisenchloridlösung beansprucht wurden.

Werte: Die Hauptmenge des zugeführten Eisens wird mit dem Kot ausgeschieden. Durch den Urin geht nur sehr wenig Eisen ab, 1—3 mg pro die. Bei Bluterkrankungen fand sich zeitweilige Vermehrung bis zu 50 mg pro die; auch beim schweren Diabetes wird häufig eine Vermehrung der Eisenabgabe im Urin beobachtet (bis zu 20 mg pro die).

Kritik der Methode: Bei exakter Ausführung gibt das Verfahren genaue Resultate.

Analyse der Fäzes.

Trocknung und Bestimmung der Trockensubstanz.

Der abgewogene Kot (Tagesmenge oder ein bestimmter Teil davon) wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad unter öfterem Umrühren eingedampft. Um das Trocknen zu beschleunigen, setzt man ab und zu einige ccm 90—96 % Alkohol zu. Falls der Kot für Stickstoffanalysen bestimmt ist, muss man, um Ammoniakverluste zu vermeiden, vor dem Eindampfen mit stark verdünnter Schwefelsäure ($^1/_2$—1 %) ansäuern [1]). — Ist der Kot in dieser Weise lufttrocken geworden, so wird er gewogen und dann in einer Handmühle fein gemahlen. Das erhaltene Kotpulver ist

[1]) Selbstverständlich ist ein in dieser Weise getrockneter Kot für Schwefelanalysen unverwendbar.

zwar nicht völlig wasserfrei, kann aber den Analysen zu Grunde gelegt werden. Will man den Kot absolut wasserfrei erhalten, so muss man den gepulverten lufttrocknen Kot einige Stunden im Wärmeschrank bei ca. 100° stehen und nachher im Exsikkator abkühlen lassen. In dieser Weise vorbereiteter Kot kann verschlossen, lange Zeit unverändert aufbewahrt werden.

Schwierigkeiten macht das Trocknen von stark fetthaltigen Kotmassen (Pankreasstühle, acholische Stühle). In diesem Fall tut man gut, die Fäzes auf abgewogenem, gründlich gereinigten und geglühten Sand zu trocknen. Im Wärmeschrank dürfen solche Fäzes nicht getrocknet werden. Am besten stellt man sie für einige Tage in den Vakuumtrockenapparat.

Bei der Bestimmung der Trockensubstanz geht man in der Weise vor, dass man zuerst den genauen Gewichtsverlust des Kotes bis zur Lufttrockenheit bestimmt. Von dem lufttrocknen und pulverisierten Kot bringt man dann eine kleine Menge (einige Gramm) in ein Wägegläschen. Dieses wird mit Inhalt gewogen, dann für einige Stunden in den Wärmeschrank bei 105° gesetzt und nach Erkalten im Exsikkator wieder gewogen. Erwärmen und Wiegen wird bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Nach Abzug des Gewichts des Trockengläschens berechnet man den Wasserverlust der zur Untersuchung verwandten Kotmenge und daraus den Trockenrückstand des Gesamtkots.

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl.

Prinzip, Lösungen, Apparate s. S. 33.

Ausführung: Von dem Trockenkot werden 0,5—1,0 auf einem stickstofffreien Filter abgewogen und in diesem Filter eingeschlossen in einen Kjeldahlkolben gebracht. Man fügt nun 10 ccm Kjeldahlschwefelsäure sowie eine Messerspitze Quecksilberoxyd zu und lässt das Gemisch einige Stunden stehen, um bei dem Erhitzen keine zu starke Reaktion zu bekommen. — Dann wird allmählich mit voller Flamme erhitzt und im Übrigen weiterverfahren wie bei der Stickstoffbestimmung im Urin.

Berechnung: s. S. 37.

Werte: Der im Kot ausgeschiedene Stickstoff hängt ab von der Qualität und der Quantität der Nahrung, sowie den Resorptionsverhältnissen. Genuss schlackenreicher Nahrung erhöht die N-Werte, schlackenarme Nahrung verringert die Stickstoffausscheidung. Im Hungerkot findet man

ca. $^1/_4$ g N pro die, bei schlackenarmer Diät ca. 1,2 g N, bei schlackenreicher Kost dagegen werden bis zu 4,0 g N pro die ausgeschieden.

Purinbasenbestimmung nach Krüger und Schittenhelm[1].

Prinzip: Der mit Schwefelsäure aufgeschlossene Kot wird mit Essigsäure enteiweisst und gleichzeitig durch Oxalsäurezusatz der Kalk ausgefällt (letzterer würde bei der Kupferfällung als schwefligsaurer Kalk ausfallen und Fehler bedingen). Das von koagulierbarem Eiweiss und Kalk befreite Filtrat wird mit Kupfersulfat und Natrium-Bisulfit ausgefällt. Der Kupferniederschlag enthält ausser Basen noch Beimengungen von unkoagulierbaren Eiweisskörpern. Nun wird der Niederschlag mit Natriumsulfid zerlegt. Im schwefelwasserstofffreien Filtrat wird mit ammoniakalischer Silberlösung ausgefällt und der Stickstoff des Filtrats = Basenstickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Lösungen und Chemikalien:

1. Oxalsäure, chemisch rein.
2. Natriumacetat, chemisch rein.
3. Käufliche Natriumbisulfitlösung (Sulfitlauge).
4. 10 % Kupfersulfatlösung.
5. 1 % Natriumsulfidlösung, hergestellt aus 1 % Natronlauge, Durchleiten von Schwefelwasserstoff (siehe Harnsäure nach Ludwig-Salkowski).
6. Bleiacetatpapier.
7. 10 % Essigsäure.
8. 10 % Salzsäure.
9. Ammoniakalische Silberlösung } siehe Harnsäure nach Ludwig-
10. Magnesiamischung } Salkowski.
11. 6 % ige Dinatriumphosphatlösung.
12. Magnesia usta.
13. Die zum Kjeldahl-Verfahren nötigen Lösungen etc.

Geräte: Ein 2 Liter-Kochkolben (Jenenser), Rückflusskühler, ein Messzylinder 3000 ccm, ein Rundkolben ca. 1000 ccm (Jenenser), Filtriertrichter nach Büchner (mittelgross), Wasserbad, grosse Porzellanschale, grosse Trichter, Bechergläser, Rundkolben ca. 500 ccm, schwedische Faltenfilter, die zum Kjeldahlverfahren nötigen Apparate.

Ausführung: Der Kot wird je nach der Menge mit 1—2 Liter Wasser verrührt, dem 10—20 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure

[1] Krüger und Schittenhelm, Menge und Herkunft der Purinkörper in den Fäzes. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Band 45, 1905, S. 14.

zugefügt sind. Diese Mischung wird nun in einem Jenenser Kochkolben (ca. 2 Liter) mehrere Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Die schwefelsaure Lösung wird mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, dann mit 10—20 ccm Eisessig angesäuert und kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Gleichzeitig werden zur Fällung des Kalks 5—10 g Oxalsäure zugesetzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird diese auf ein bestimmtes Volum (1500 oder 3000 ccm) aufgefüllt, durch ein trockenes Faltenfilter von dem sich leicht absetzenden Niederschlag abfiltriert und ein gemessener Teil des Filtrats zur Basenbestimmung verwandt. Ist der Niederschlag sehr gross, so empfiehlt es sich, ihn auszuwaschen: Man spritzt ihn mit heissem Wasser vom Filter und digeriert noch einmal mit Natriumazetat und essigsäurehaltigem Wasser. Die vereinigten Filtrate brauchen nicht eingedampft zu werden; man nimmt nur für die weitere Behandlung entsprechend grössere Mengen in Arbeit.

Ein abgemessener Teil des essigsauren Filtrats, mindestens 500 ccm, wird in einem Jenenser Rundkolben (ca. 1000 ccm) zunächst mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, dann gibt man pro 100 ccm je 10 ccm käufliche Natriumbisulfitlösung zu und erhitzt zum Sieden. Die heisse Flüssigkeit versetzt man weiterhin pro 100 ccm mit je 10 ccm 10 %iger Kupfersulfatlösung und erhält sie noch wenigstens 3 Minuten im Sieden. Der flockige Niederschlag wird sofort durch ein Faltenfilter abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und möglichst bald, um ein Antrocknen auf dem Filter zu verhüten, mit heissem Wasser in den Fällungskolben zurückgespritzt. Man kann auch zweckmäßig den Niederschlag samt dem Filter in den Kolben zurückbringen. Durch kräftiges Schütteln des Kolbeninhalts mit Wasser wird dann der Kupferniederschlag fein verteilt, so dass die zersetzenden Mittel, Schwefelwasserstoff resp. Natriumsulfid, besser einwirken können. In jedem Falle wird die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; dann gibt man von der 1 %igen Natriumsulfidlösung so viel hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Bleiazetatpapier deutlich braun färbt. Die Wirkung des Natriumsulfids wird durch ein mehrere Minuten fortgesetztes Sieden unterstützt. Dann säuert man mit 10 %iger Essigsäure an, setzt das Sieden fort, bis das Kupfersulfid sich leicht zu Flocken zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit möglichst klar ist[1]). Nachdem der Kupfersulfid-

[1]) Wird die Flüssigkeit nicht klar, so kann man dies sicher erzielen durch Zusatz einiger ccm gesättigter Aluminiumazetatlösung an Stelle des Ansäuerns mit Essigsäure. — Um dadurch bedingte Verluste zu vermeiden, ist es notwendig, sich nicht mit dem einfachen Auswaschen des voluminösen Niederschlags zu begnügen, sondern an Stelle desselben ein mehrmaliges Auskochen zu setzen.

Niederschlag durch ein Saugfilter (nach Büchner) abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen ist, dampft man das Filtrat unter Zusatz von 10 ccm 10 %iger Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird, um die Basen wieder in Lösung zu bringen, mit 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf dem Wasserbad digeriert.

Nach dem Erkalten filtriert man von dem geringen, aus Schwefel und braunen, humusartigen Flocken bestehenden Rückstand ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. In dem Filtrate, welches etwa 80 ccm beträgt, können die Basen mit Hilfe der Kupfer- oder Silberfällung bestimmt werden. Die Fällungen geschehen nach der Methode von Krüger und Schmid, nur dass hier die Oxydation mit Braunstein in essigsaurer Lösung wegfällt, da Harnsäure im Kote nicht vorhanden ist (s. S. 50).

1. Fällung mit dem Kupferreagens.

Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit 10 ccm Natriumbisulfitlösung angesäuert. Dann fügt man 5—10 ccm 10 %ige Kupfersulfatlösung zu, erhält die Flüssigkeit noch 3 Minuten im Sieden, filtriert durch ein Faltenfilter aus schwedischem Papier (J. H. Munktell Nr. 1), wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und bestimmt seinen Stickstoffgehalt nach Kjeldahl.

2. Fällung mit dem Silberreagens.

Das Filtrat wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit 10 ccm ammoniakalischer Silberlösung und 20 ccm 10 %igem Ammoniak versetzt. Um das Absitzen und Auswaschen des voluminösen Silberniederschlags zu erleichtern, erzeugt man gleichzeitig in der Flüssigkeit einen Niedersehlag von Magnesiumammoniumphosphat durch Hinzufügen von 10 ccm 6 %iger Dinatriumphosphatlösung und 5 ccm der üblichen Magnesiamischung. Nach 2stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser möglichst ammoniakfrei, spritzt ihn mit heissem Wasser in einen Rundkolben und vertreibt das Ammoniak durch Kochen unter Zusatz von Magnesia. Endlich wird in der rückständigen Flüssigkeit eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ausgeführt. Es empfiehlt sich hier, beim Eindampfen der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit etwas Talkum zur Verhütung des Stossens hinzuzufügen.

Berechnung: Der im Kjeldahlverfahren erhaltene Stickstoffwert wird nicht als Eiweiss-, sondern als Basenstickstoff berechnet.

Werte: In den menschlichen Fäzes finden sich hauptsächlich Adenin und Guanin, ausserdem Hypoxanthin und Xanthin. Quantitative Be-

stimmungen sind bisher in geringer Zahl ausgeführt. Die Werte betragen etwa 0,05—0,2 g pro Tag. Die Purinbasen der Fäzes stammen hauptsächlich von abgestossenen Epithelien (= Kernsubstanzen) der Darmschleimhaut, sowie den Sekreten der drüsigen Organe des Verdauungstrakts; weit geringer ist der Anteil, der aus unresorbierten Nahrungsstoffen herrührt. — Die Werte steigen mit Vermehrung der Epithelabschilferung (grobe, mehr vegetarische Kost), sie sinken mit ihrer Verminderung (Eiweiss-Fettkost, acholische Stühle etc.).

Fehlerquellen: Anwesenheit von grösseren Mengen Oxalsäure bedingt eine Veränderung bei der Kupferfällung: Der Niederschlag färbt sich schwerer braun und die Flüssigkeit nimmt eine auffallende, dunkelblaugrüne Verfärbung an. Verluste sind indess nicht zu befürchten.

Genauigkeit: Bei Verwendung reiner Purinbasenlösungen fand Schittenhelm Fehler von höchstens 1%. Über die Exaktheit der aus Fäzes gewonnenen Werte lässt sich nichts Bestimmtes sagen.

Kohlehydrate nach Liebermann[1].

Prinzip: Nach Entfernung des Schleims, dessen Muzin beim Kochen mit verdünnten Säuren einen reduzierenden Körper abspaltet, wird die in den Fäzes enthaltene Stärke durch Kochen mit Salzsäure invertiert und als Traubenzucker bestimmt.

Lösungen:

1. 2% Salzsäure.
2. Die zum Allihnschen Verfahren nötigen Lösungen.

Geräte: Asbestfilter und Saugpumpe, Rückflusskühler, die zum Allihnschen Verfahren nötigen Geräte.

Ausführung: Die frischen Fäzes werden genau auf Schleimgehalt untersucht und dieser, soweit irgend möglich, beseitigt. Ist dies bei feiner Verteilung des Schleims nicht möglich, so hat man von vornherein mit einem Analysenfehler zu rechnen.

Von dem pulverisierten und zur Gewichtskonstanz getrockneten Kot werden ca. 2 g genau abgewogen, in einem 300 ccm fassenden Kochkolben mit 100 ccm 2%iger Salzsäure versetzt und auf dem Sandbad $1^1/_2$ Stunden mit Rückflusskühler gekocht, dann mit Natronlauge annähernd neutralisiert. Nun wird mit Hilfe einer starken Saugpumpe durch ein Asbestfilter abfiltriert, mit Wasser sorgfältig nachgewaschen und zu 200,0 aufgefüllt.

[1] Cit. aus Schmidt-Strasburger. Fäzes des Menschen 1905. S. 174.

Da die Lösung meist nicht ganz klar ist, filtriert man nochmals durch ein Faltenfilter. Von diesem Filtrat verwendet man 50 ccm zur Zuckerbestimmung nach Allihn (s. S. 74).

Werte: Die ausgeschiedene Kohlehydratmenge hängt hauptsächlich von der Aufschliessbarkeit der Nahrungs-Kohlehydrate ab, natürlich auch von der Resorption im Darme. — Während der gesunde Erwachsene bei Schmidtscher Probekost 0,5—1,0 pro die ausscheidet, findet man bei Dünndarmkatarrhen Mengen bis zu 7 g pro Tag.

Kritik: Die gewichtsanalytische Bestimmung kann durch Verunreinigungen aus den Fäzes etwas an Genauigkeit verlieren. Man kann daher den Zucker titrimetrisch bestimmen.

Fett, Fettsäuren und Seifen [1].

Trockenkot wird mit Äther extrahiert, das Extrakt getrocknet und gewogen. Die im Extrakt enthaltenen Fettsäuren werden titriert. Der Rückstand wird mit Salzsäurealkohol gekocht, die dabei aus den Seifen frei werdenden Fettsäuren wieder extrahiert und durch Titration bestimmt.

Lösungen:

1. Petroläther (ohne Rückstand verdunstend!)
2. $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge.
3. Phenolphthalein (1 %-alkoholische Lösung).
4. 1 % Salzsäurealkohol: 96 % Alkohol wird mit 4 Volumprozent 25 % Salzsäure vermischt.

Apparate: 1 Soxhletextraktionsapparat mit Zubehör. Die zur Gewichtsanalyse nötigen Geräte. Eine Bürette zu 50 ccm.

Ausführung: Die Menge des zur Extraktion zu verwendenden Kotes richtet sich nach dem schätzungsweisen Fettgehalt. Von Fettstühlen genügt 1,0 g, während sich bei durchschnittlichem Fettgehalt die Verwendung von 3,0—5,0 empfiehlt. Die abgewogene Menge wird mit einem beliebigen Quantum (ca. 20—30 g) durch Glühen entfetteten Seesands innig vermengt, das Gemisch in fettfreies Filtrierpapier eingeschlagen und in die Patrone des Soxhletschen Apparats gesteckt. Die Patrone wird nun in den Zylinder des Apparats eingeführt und durch Nachstopfen von etwas Filtrierpapier festgepresst. Nachdem der Ätherrezipient dann angeschlossen ist, füllt man von oben Äther zu, bis der Rezipient etwas mehr als halb gefüllt ist und gleichzeitig in dem Zylinder der Äther noch nahe der Abfluss-

[1] Nach Fr. Müller. Untersuchungen über Ikterus. Zeitschr. f. klin. Med. 1887. Band 12, S. 45.

öffnung steht. Nun wird der Apparat mit Kühleraufsatz versehen, auf das Wasserbad gebracht (am besten Sieherheitswasserbad!) und 24 Stunden lang extrahiert.

Das gewonnene Ätherextrakt wird durch Stehenlassen in der Wärme eingedunstet; der fette schmierige Rückstand wird in absolutem Äther gelöst, die Lösung in ein getrocknetes und gewogenes Becherglas filtriert und bis zur Fettfreiheit des Filters mit Äther nachgewaschen. Der Äther des Filtrats wird ebenfalls wieder abgedunstet und der Rückstand nach 12 stündigem Verweilen im Wärmeschrank bei ca. 50° und nachfolgendem Erkalten im Exsikkator gewogen. Dieses Ätherextrakt (I) enthält die neutralen Fette und die ätherlöslichen Fettsäuren, sowie Lecithin und Cholestearin (ätherlösliche Aschenbestandteile s. u.).

Der extrahierte Kot wird nun (in das Filtrierpapier eingeschlagen) eine Stunde lang in 1% Salzsäurealkohol gekocht. Der Kot wird dann in einer Porzellanschale ausgebreitet und mit dem gesamten Salzsäurealkohol auf dem Wasserbad eingetroeknet. Die trockene Substanz wird wieder in Filtrierpapier in die Soxhletpatrone gebracht und nun noehmals 24 Stunden mit Äther oder, naeh Brugsch[1]), mit Petroläther extrahiert (letzteres hat den Vorteil, dass weniger Verunreinigungen in das Extrakt aufgenommen werden): Extrakt II. Dieses besteht hauptsächlich aus Fettsäuren resp. Seifen. Das Extrakt wird ebenfalls getrocknet und gewogen.

Analyse der Extrakte:

Extrakt I wird zur Bestimmung der niederen Fettsäuren mit heissem Wasser in kleinen Mengen häufig ausgewaschen. Die verschiedenen Wasserportionen werden vereinigt und mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (Phenolphthalein als Indikator) titriert.

Nunmehr wird das gereinigte Extrakt (resp. ein abgewogener Teil) in Alkohol gelöst und die darin enthaltenen höheren Fettsäuren ebenfalls mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (Phenolphthalein oder Alkaliblau als Indikator) titriert.

Extrakt II wird ebenfalls ganz oder zu bekanntem Teil in Alkohol gelöst, sodann die gesamten Fettsäuren wie oben titriert.

Berechnung: Die wasserlöslichen Fettsäuren von Extrakt I berechnet man als Buttersäure: jeder ccm bei der Titration verbrauchter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entsprieht 0,0088 g Buttersäure.

Die aus Alkohol titrierten höheren Fettsäuren werden als Stearinsäure berechnet: jeder ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entsprieht 0,0284 g Stearinsäure.

---

[1]) Brugsch, Einfluss des Pankreassaftes und der Galle auf die Darmverdauung. Zeitschr. f. klin. Med. 1906, Band 58, S. 518.

Die Summe der hieraus berechneten Fettsäuren des I. Extrakts wird vom Gesamtgewicht des I. Extrakts abgezogen: Der Rest ist — mit gewissen Einschränkungen — als Neutralfett aufzufassen.

Die Säuren von Extrakt II, als Stearinsäure berechnet, stellen die aus Seifen frei gewordenen Fettsäuren dar: Gebundene Fettsäuren des Kotes.

Die Summe von freien und gebundenen Fettsäuren, sowie Neutralfett stellt den Gesamtfettgehalt des Kotes dar. Das Gesamtfett wird in Prozenten des Trockenkots angegeben, der Gehalt an freien resp. gebundenen Fettsäuren und Neutralfett in Prozenten des Gesamtfetts.

Werte: Die Gesamtfettmenge des Kotes ist abhängig von der Fettaufnahme und der Grösse der Fettresorption. Der Prozentgehalt an Fett beträgt normal 10—25 %. Während man beim Gesunden mit einem Fettverlust durch den Kot bis zu 10 % rechnen kann, führt die Resorptionsstörung bei Gallenabschluss und Pankreaserkrankung zu weit höheren Verlusten: bis zu ca. 90 % des zugeführten Fettes. — Von dem Gesamtfett verlassen normalerweise 20—25 % ungespalten (Neutralfett) den Organismus; der Rest besteht zu ungefähr gleichen Teilen aus freien und gebundenen Fettsäuren. Bei Pankreasaffektionen vielleicht auch bei Gallenabschluss vom Darm kann es — muss aber nicht — zu Verminderung der Fettspaltung kommen. Ebenso findet sich hier eine Verschiebung des Verhältnisses der ausgeschiedenen Fettsäuren und Seifen im Sinne einer Vermehrung der Fettsäuren. Indessen ist die Bedeutung dieser Befunde für die Unterscheidung von Pankreas- und Gallengangabschluss noch unsicher.

Fehlerquellen: Das Ätherextrakt I enthält ausser freien Fettsäuren und Neutralfett, wie schon erwähnt, auch Lecithin, Cholestearin und gewisse Aschenbestandteile (Seifen von Alkalien und alkalischen Erden). Diese Aschenbestandteile die bis zu 5 % des Gesamtfetts betragen können, müssen, sofern es auf grosse Exaktheit ankommt, berücksichtigt werden. In diesem Falle wird ein Teil des Ätherextrakts verascht und das auf die Gesamtmenge berechnete Aschengewicht von dieser abgezogen. Cholestearin und Lecithin sind wohl meist in so geringer Menge vorhanden, dass sie vernachlässigt werden können. — Man muss sich dessen bewusst sein, dass die Trennung von freien und gebundenen Fettsäuren resp. Neutralfett keine exakte ist, insofern nämlich schon in das erste Ätherextrakt Seifen in geringen Mengen übergehen können. Desgleichen finden sich auch im 2. Extrakt noch geringe Mengen Neutralfett. — Überhaupt ist die Entfettung des Kotes selbst bei mehrtägigem Extrahieren mit Äther keine absolute.

Vereinfachte Methode: Legt man keinen Wert darauf, über das Verhältnis von freien und gebundenen Fettsäuren etwas zu erfahren,

so kann man sich die Fettbestimmung wesentlich vereinfachen. Der abgewogene Trockenkot wird (mit Sand vermengt!) sofort mit 1 % Salzsäurealkohol 1—2 Stunden gekocht und nach dem Trocknen 24—48 Stunden mit Petroläther extrahiert. Der getrocknete Rückstand wird gewogen: Gesamtfett. Im wässrigen Auszug des Extrakts werden die niederen, in alkoholischer Lösung die höheren Fettsäuren titriert. Man erhält so Neutralfett und Säure der Fettsäuren und Seifen.

Fettbestimmung nach Kumagawa und Suto[1]).

Prinzip: Die Eiweisskörper werden durch Erhitzen mit Lauge zerstört, gleichzeitig die Fette verseift. Nach Ansäuern mit Salzsäure werden die freien Fettsäuren mit Äther extrahiert, mit Petroläther gereinigt und gewogen. Das Gesamtextrakt wird in Petroläther gelöst und durch Bildung der wasserlöslichen Seifen die Fettsäure von dem unverseifbaren Anteil des Ätherextraktes (Cholestearin etc.) getrennt.

Lösungen:

Natronlauge 20 %.

Salzsäure 20 %.

$^1/_1$-Normal-Natronlauge, enthaltend 40,06 g NaOH im Liter.

$^1/_5$-Normal-Kalilauge in absolutem Alkohol, enthaltend 11,232 g KOH im Liter.

$^1/_{10}$-Normal-alkoholische Natronlauge, enthaltend 4,006 g NaOH im Liter.

Geräte: Eine Glasglocke; Herstellung: von einer Literflasche wird der Boden abgesprengt; den Hals verschliesst ein Gummistopfen, durch dessen Bohrung eine kurze, nach oben etwas engere Glasröhre führt. Schütteltrichter von 250—500 ccm Inhalt; Asbestfilter; Trockenschrank.

Ausführung: Je nach dem Fettgehalt werden 2—5 g pulverisierte Substanz in einem Becherglas mit 25 ccm Natronlauge auf dem Wasserbade 2 Stunden zerkocht. Zweckmäßig bedeckt man das Becherglas während des Kochens mit der Glasglocke. Die Temperatur steigt im Innern derselben überall auf 100° C. Während der Verseifung wird die Mischung ein paarmal mit dem Glasstabe umgerührt. Schon nach etwa 10 Minuten erfolgt eine gleichmäßige Auflösung der Substanz bis auf wenige Flocken. Nach etwa 2stündigem Kochen wird die noch heisse Lösung in einen hermetisch schliessenden Scheidetrichter von ca. 250 ccm Rauminhalt hineingebracht. Das Becherglas wird 2—3mal mit ein wenig

[1]) Kumagawa und Suto, Biochemische Zeitschr. 1908, Bd. VIII, S. 336.

warmen Wasser (etwa 5 ccm) gut ausgespült. Nun wird die Mischung mit 30 ccm 20 %iger Salzsäure (1,1 D) überneutralisiert. Zu dem Zwecke werden am besten nach dem Erkalten des Trichterinhaltes bis auf etwa 40—50 ° C. zunächst 20 ccm der Säure auf einmal hineingegossen, tüchtig geschüttelt und mittelst Leitungswasser gut abgekühlt. Alsdann werden die übrigen 10 ccm der Säure zugegeben und ganz ebenso wie vorher behandelt. Es tritt dabei eine reichliche Ausscheidung auf. Nach guter Kühlung werden nun 70—100 ccm Äthyläther hinzugegeben und tüchtig geschüttelt. Trennung erfolgt meist sofort. Der Niederschlag verdichtet sich hierbei zu einer dünnen Schicht in der Mitte. Die klare wässrige Schicht wird nach einigen Minuten abgegossen. Der bräunlich gefärbte Äther wird vorsichtig in ein Becherglas umgegossen. Der Trichter mit Niederschlag wird zweimal mit ein wenig Äther (5—10 ccm) ausgespült. Der letztere wird alsdann mit etwa 5 ccm Normal-Natronlauge unter Schütteln nochmals aufgelöst. Diese alkalische Lösung wird von neuem mit 30—50 ccm Äther tüchtig geschüttelt. Hierzu wird jene stark saure wässrige Lösung der ersten Schüttelung hineingebracht und nochmals gut geschüttelt. Die Reaktion wird hierbei sauer und die noch vorhandene Fettsäure geht hierdurch quantitativ in den Äther über. (Durch wiederholte Prüfung wurde festgestellt, dass sowohl in dem neu ausgeschiedenen ganz geringen Niederschlage, wie auch in dem Schüttelwasser keine Spur Fettsäure mehr zurückbleibt.) Der vereinigte Äther wird verdunstet, dann nochmals mit absolutem Äther aufgenommen, durch Asbest abfiltriert und verdunstet. Dieses Ätherextrakt, welches ausser Fettsäuren Farbstoffe, Milchsäure und noch andere Beimengungen enthält, wird jetzt bei 50 ° C. einige Stunden gut getrocknet und dann erst mit Petroläther extrahiert. Zu dem Zwecke giesst man am zweckmäßigsten auf das noch warme Ätherextrakt aus dem Trockenschranke sofort etwa 20—30 ccm Petroläther unter sanftem Umschwenken des Becherglases allmählich auf. Es tritt hierbei in der Regel eine milchige Trübung auf. Das Becherglas wird jetzt mit einem Uhrglas bedeckt und $^1/_2$—1 Stunde stehen gelassen, wobei der grösste Teil der emulsionsartigen Ausscheidung sich harzartig zu Boden niederschlägt. Hierauf wird der Petroläther durch Asbest abfiltriert, das farblose Filtrat wird verdunstet und bei 50 ° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, welche nunmehr in kurzer Zeit erreicht wird. Eine genügende Trocknung des Ätherextraktes vor der Aufnahme desselben in Petroläther ist ganz besonders wichtig, um die Fettsäuren in reiner farbloser Form zu erhalten.

Die nach der Verseifungsmethode dargestellten Fettsäuren werden in einem Scheidetrichter mit etwa 50—70 ccm Petroläther aufgelöst. Hierzu wird $^n/_5$ absolut alkoholische Kalilauge in einer solchen Menge zugesetzt,

dass dieselbe etwa das 30—40fache Volum des trockenen Petroläther-extraktes beträgt. Die Mischung wird einigemale tüchtig geschüttelt. Es entsteht hierbei stets eine absolut klare Auflösung. Hierzu wird genau ebensoviel Wasser hinzugefügt, wie die zugesetzte Menge der $^n/_5$-Kalilauge, und ein paarmal geschüttelt. Indem hierdurch die Konzentration des Alkohols auf ungefähr 50 Vol.-% sinkt, erfolgt jetzt sofort eine glatte Trennung der oberen Petroläther- und der unteren Alkoholschicht. Dabei gehen die unverseifbaren Substanzen in Petroläther über, während die Seife in der unteren Alkoholschicht aufgelöst zurückbleibt. Die abgetrennte alkoholische Seifenlösung wird noch einmal mit 30—40 ccm neuen Petroläthers geschüttelt. Der vereinigte Petroläther wird verdunstet und der Rückstand durch die Nachbehandlung von der geringen Menge beigemengter Fettsäure vollkommen befreit. Zu diesem Zwecke wird das Petrolätherextrakt nochmals in ein wenig Alkohol aufgelöst, mit 0,5—1,0 ccm $^n/_{10}$ alkoholischer Natronlauge versetzt, wiederum auf dem Wasserbade verdunstet, 15—30 Minuten bei 100 ° C. getrocknet. Der noch heisse Rückstand wird mit Petroläther extrahiert, durch Asbest abfiltriert, verdunstet und nunmehr bei 100 ° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so gewonnene Extrakt stellt ein Gemenge von Cholestearin und noch unbekannter unverseifbarer Substanz dar.

Werte: Die mit dieser Methode erhaltenen Fettsäuren bestehen aus einem Gemenge verschiedener Fettsäuren, das je nach der Zusammensetzung der Ausgangssubstanz wechselt. Es kann also nicht ohne weiteres auf eine bestimmte Fettsäure berechnet werden. Daher lassen sich die Resultate nur vergleichen mit Werten, die mit derselben Methode gewonnen sind. Dies gilt auch für die unverseifbaren Substanzen.

Mineralbestandteile.

1. Chlor: Der Chlorgehalt des Kots wird bestimmt entweder nach Neumann (s. S. 125) oder im wässrigen resp. salpetersauren Auszug einer Sodasalpeterschmelze, nach Volhard (s. S. 97).
2. Schwefel: Den Schwefel bestimmt man aus einer Sodasalpeterschmelze oder nach Neumann und Meinertz. Die Fällung als Baryumsulfat s. S. 102.
3. Phosphorsäure: Entweder verascht man mit Soda-Salpeter und bestimmt im salpetersauren Aschenauszug die Phosphorsäure mittels der Molybdänmethode. Oder man verwendet die spezielle Neumannsche Methode.
4. Kalzium-Magnesium sowie

5. Kalium-Natrium werden aus einer Säuregemischasche nach Neumann bestimmt.
6. Eisen: Zur Eisenbestimmung bedient man sich der Neumannschen Methode (s. S. 129).

Bezüglich der physiologischen Ausscheidung dieser Bestandteile sei auf die Tabelle im Anhang verwiesen.

Schwefelbestimmung in festen Substanzen von Neumann und Meinertz[1].

Prinzip: Zur Oxydation des Schwefels dient Natriumsuperoxyd. Um die Reaktion weniger heftig zu machen, wird das Superoxyd mehrfach portionsweise und mit Kaliumnatriumkarbonat vermischt zugegeben.

Chemikalien:

1. Natriumsuperoxyd in Substanz.
2. Kaliumnatriumkarbonat in Substanz.
3. Bromhaltige Salzsäure: Reine 25 % Salzsäure wird mit Brom bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt.
4. Die zur Schwefelsäurebestimmung nötigen Lösungen s. S. 102.

Geräte: Ein Nickeltiegel ca. 100 ccm Inhalt. Ein Becherglas ca. 25 ccm. 1 Uhrglas als Deckel hierzu.

Ausführung: 1 g Substanz wird mit 5 g Kaliumnatriumkarbonat und $2^1/_2$ g Natriumsuperoxyd innig vermengt, in einem bedeckten Nickeltiegel über kleiner Flamme ungefähr 1 Stunde lang erhitzt, bis die Mischung völlig zusammengesickert ist. Man lässt kurz abkühlen (ca. 5 Minuten) und setzt nun wieder $2^1/_2$ g Superoxyd zu. Nochmals wird ca. 1 Stunde lang mit kleiner Flamme erwärmt, bis die Hauptmenge sich verflüssigt hat. Hierauf entfernt man den Brenner, gibt noch 2 g Superoxyd zu und erhitzt nun allmählich bis zu voller Flamme, die man noch $^1/_4$ Stunde einwirken lässt; dann ist die ganze Menge verflüssigt.

Die ganze Veraschung bedarf wenig Aufsicht, wofern man nur anfangs die Flamme nicht zu stark macht. Das sonst beim Arbeiten mit Natriumsuperoxyd gefürchtete Verpuffen lässt sich sicher vermeiden.

Die erkaltete Schmelze ist durch geringe Mengen Nickeloxyd grünlichgrau gefärbt. Man übergiesst sie im Tiegel mit Wasser und erhitzt bedeckt (wegen der Gasentwicklung) mit kleiner Flamme bis zur Lösung. Die Lösung spült man in ein Becherglas und säuert mit bromhaltiger Salzsäure

---

[1] Neumann und Meinertz, Zur Schwefelbestimmung mittels Natriumperoxyd. Zeitschr. f. physiol. Chemie. 1904, Band 43, S. 37.

vorsichtig an (Bedecken mit einem Uhrglas!). Dann wird auf dem Wasserbad einige Zeit erhitzt, wobei eine klare grünliche Lösung entsteht. Da bei diesem Verfahren die Substanz vollständig verbrennt, so bleibt keine Kohle zurück. Filtrieren ist daher nicht nötig.

Die Lösung wird dann in bekannter Weise mit Baryumchlorid ausgefällt etc. S. S. 102.

Fehlerquellen: Wenn die Erhitzung richtig vor sich geht, so sind sonstige Fehlerquellen kaum zu befürchten. Doch ist wegen der starken Reaktion der Zusatz von bromhaltiger Salzsäure sehr vorsichtig zu machen.

Zellulosebestimmung im Kot nach Simon und Lohrisch[1].

Prinzip: Zellulose wird von 50 % Kalilauge, im Gegensatz zu andern organischen Substanzen, nicht angegriffen, sondern höchstens (teilweise) gelöst. Sie wird mit Alkohol gefällt und gewogen.

Lösungen:

1. 50 % Kalilauge.
2. Wasserstoffsuperoxyd 100 %.

Apparate: Saugpumpe und Filtriertrichter. Die zur Gewichtsanalyse nötigen Apparate.

Ausführung: 10 g fein pulverisierter, bei 100° getrockneter Kot wird in 50 % Kalilauge gegeben und eine Stunde lang im kochenden Wasserbad digeriert, hierauf erkalten gelassen. Es ist nun ein mehr oder minder grosser Teil in Lösung gegangen — je nach der Art des Ausgangsmaterials. Hierauf werden 3—4 ccm Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt: es tritt neuerliche Erhitzung auf. Dabei werden auch inkrustierte Zellulosehüllen gesprengt, Lignin- und Pektinsubstanzen gehen in Lösung; die Flüssigkeit entfärbt sich.

Jetzt noch ungelöste Partikel bringt man restlos zur Lösung durch $^1/_2$—1 stündiges Erhitzen im Wasserbad. — In der hellgelben Lösung schwimmen nun feinste Zellulosefasern; ein mehr oder weniger grosser Teil der Zellulose geht auch in Lösung.

Die stark alkalische Lösung wird nach dem Erkalten mit dem halben Volum 96 % Alkohols versetzt. Wenn sich die Flüssigkeiten nicht mischen, der Alkohol oben schwimmen bleibt, so genügt ein Zusatz von 6—7 ccm konzentrierter Essigsäure, um gleichmäßige Mischung zu erzielen. Die

[1] Simon und Lohrisch, Eine neue Methode der quantitativen Zellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Fäzes. Zeitschr. f. physiol. Chemie 1904, Band 42, S. 55.

gelöst gewesene Zellulose fällt in Form eines weissen Pulvers aus; die Proteinstoffe bleiben in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Man lässt den Niederschlag absitzen und saugt auf gehärtetem Filter ab. Dann spritzt man den Niederschlag ins Becherglas zurück, fügt reichlich Wasser zu und filtriert durch ein gewogenes Filter ab. Es wird nun mit Wasser, dann mit Essigsäure zur Entfernung der Phosphate, hierauf mit Alkohol und Äther behandelt, bei 110 getrocknet und gewogen. Die trockene Zellulose ist ein schneeweisses filzig sich anfühlendes Pulver.

Von dem erhaltenen Wert ist das Aschengewicht abzuziehen, das bis über 40 % des ursprünglichen Gesamtgewichts betragen kann.

Werte: Die Verfasser fanden im Kot 2—4 % Zellulose.

Kritik: Nach neueren Untersuchungen von Scheunert ist die Methode ungenau.

Analyse der Nahrung.

Bei der Analyse der Nahrung kann man zwei Wege einschlagen. Entweder man bringt von jedem Nahrungsmittel eine bestimmte, prozentisch für alle gleiche Menge zu einer Mischung zusammen, trocknet diese und führt mit der fein gepulverten und gut vermengten Substanz die Analysen aus. Oder man untersucht jedes Nahrungsmittel einzeln. Die letztere Methode dürfte sich nach unseren Erfahrungen mehr empfehlen. — Hierbei kann man sich die Arbeit beträchtlich erleichtern, wenn man von den Nahrungsmitteln, soweit ihre Haltbarkeit dies zulässt, immer sofort den Vorrat für 2—4 Tage und mehr beschafft. Dann hat man nur nötig für eine ganze Periode je eine einzige Analyse zu machen.

Was die Vorbereitung der zu untersuchenden Substanzen betrifft, so geht man auch bei den Nahrungsanalysen in den meisten Fällen von der Trockensubstanz aus. Näheres findet sich bei den einzelnen Methoden.

Bezüglich der Werte verweisen wir auf die nachgedruckten Tabellen.

Trockensubstanz und Wassergehalt der Nahrung.

Eine abgewogene Menge des Nahrungsmittels wird in einer Schaale auf dem Wasserbad oder rascher im Vakuumtrockenschrank getrocknet, wieder gewogen und dann pulverisiert. Von dem erhaltenen Pulver wird

eine kleine Menge (ca. 1—3 g) in einem Wägegläschen abgewogen, dann einige Stunden im Trockenschrank bei ca. 100—110° getrocknet und nach Erkalten im Exsikkator wieder gewogen. Aus der Gewichtsabnahme dieser kleinen Portion wird die des gesamten Trockenpulvers berechnet und damit der gesamte Gewichtsverlust der Substanz, d. h. Wassergehalt und Trockensubstanz.

Stickstoffbestimmung in der Nahrung.

Man benutzt das Kjeldahlsche Verfahren. Die Substanzen brauchen meist nicht getrocknet zu sein, sondern können in frischem Zustand verwandt werden.

Von Fleisch, Brod etc. werden kleine Mengen (0,5—1,0) abgewogen, Flüssigkeiten, wie Milch, werden mit der Pipette (5 ccm) in den Kjeldahlkolben abgemessen.

Zu beachten ist, dass speziell bei der Milch und anderen kohlehydratreichen Nahrungsmitteln bei rascher Oxydation starke Schaumentwicklung auftritt, die zu Überschäumen und dadurch zu Substanzverlusten führen kann. Es empfiehlt sich daher, die Erhitzung anfänglich mit kleiner Flamme auszuführen oder noch besser, die Substanz mit der Säure vor dem Erhitzen 12—24 Stunden stehen zu lassen.

Im übrigen s. S. 33.

Fettbestimmung in der Nahrung.

Zur Fettbestimmung in festen Nahrungsmitteln ist vorhergehende exakte Trocknung und Pulverisierung erforderlich. Dann wird weiterbehandelt wie bei der Extraktion des Kotes.

Milch wird entweder in einem Flüssigkeitsextraktionsapparat ausgezogen oder mit fettfreiem Seesand resp. geglühtem Kupfersulfat auf dem Wasserbad eingetrocknet und dann im gewöhnlichen Apparate extrahiert.

Kohlehydrate und Purinkörper

siehe unter Fäzes (Seite 137 und 134).

Salzgehaltbestimmung in der Nahrung.

Am besten geht man hier in allen Fällen von der Trockensubstanz aus. Aus dieser wird eine Glühasche oder eine Neumannsche feuchte Asche hergestellt.

Bezüglich der für die einzelnen Elemente zu wählenden Methoden sei auf das bei der Kotuntersuchung gesagte verwiesen.

Chemische Untersuchung des Blutes.

Vorbemerkung.

Für alle Arbeiten mit Blut empfiehlt es sich zur Verhinderung der überaus störenden Gerinnung das Blut sofort bei der Entnahme in ein abgemessenes Quantum einer 5%igen Lösung von oxalsaurem Natron (10—20 ccm) einfliessen zu lassen, oder es durch Zusatz von geringen Mengen Hirudin flüssig zu erhalten. Die event. Verdünnung ist selbstverständlich bei der Berechnung zu berücksichtigen. — Da beim Abmessen in Messgefässen resp. Pipetten durch Haften des Blutes an der Wand beim blossen Auslaufenlassen resp. Ausgiessen Verluste entstehen, so muss man beim Arbeiten mit Blut die Messgeräte mit destilliertem Wasser oder unter Umständen physiologischer Kochsalzlösung nachspülen.

Stickstoffbestimmung im Blut und Blutserum.

5 ccm Blut resp. Blutserum werden nach Kjeldahl behandelt.

Werte: Der Stickstoffgehalt des Gesamtblutes beträgt 3,3—3,6%. Bei verschiedenen Blutkrankheiten, wie auch bei hydrämischen Nephritikern findet sich eine manchmal beträchtliche Herabsetzung, bei Polycytämie eine Erhöhung dieses Wertes. Im Serum liegt der normale Wert bei 1,2—1,4%. Bei Polyglobulie lässt sich eine leichte Erhöhung, bei Anämien bald Vermehrung bald Verminderung des Serum-N nachweisen.

Reststickstoffbestimmung im Blute.

Prinzip: Das Blut wird enteiweisst und der Stickstoffgehalt des Filtrats bestimmt.

Für die Enteiweissung in diesem Falle scheint uns folgendes Verfahren am geeignetsten: Das Blut resp. Serum wird in kochende 5% Kochsalzlösung, die mit Essigsäure leicht angesäuert ist, eingetragen. Das Volum der Kochsalzlösung beträgt das 10fache der zu untersuchenden Blutmenge. Man filtriert dann vom Niederschlag ab, wäscht mit wenig heisser Kochsalzlösung nach und dampft das Filtrat auf $^1/_2$—$^1/_4$ des ursprünglichen Blutvolums ein. Nun wird, wofern man Blutmengen unter 50 ccm benutzt hat, das gesamte Filtrat, andernfalls von dem zu bestimmter Menge aufgefüllten Filtrat ein aliquoter, nicht zu kleiner Teil nach Kjeldahl behandelt.

Werte: Im normalen Blutserum beträgt der Reststickstoff (v. Noordens Filtrat-N, Strauss' Retentionsstickstoff) pro 100 ccm 20—40 mg (1,5 bis 2,5 % des Serum-Gesamt-N). Erhöhung dieses Wertes, 100—200 mg, findet man häufig, doch nicht konstant im nephritischen Blut, ohne dass indes dieser Erscheinung eine speziell pathognomonische Bedeutung zukommt.

Harnsäurebestimmung im Blute.

Mit dem enteiweissten Blute wird nach Ludwig-Salkowski oder nach Krüger-Schmid verfahren. Man bedarf zu einer Analyse ca. 200 ccm Blut, da der Harnsäuregehalt des Venenblutes auch beim Gichtiker gering ist (im Venenblut des normalen Menschen ist keine Harnsäure nachweisbar).

Man enteiweisst nach Brugsch-Schittenhelm am besten, indem man das Blut resp. Serum in eine siedende 5 %ige Kochsalzlösung einträgt, die man dann mit Essigsäure ansäuert. Das Filtrat wird auf ca. 100 ccm eingedampft.

Zuckerbestimmung im Blute.

Prinzip: Im enteiweissten Blut resp. Serum wird der Zucker nach Pavy oder Allihn-Pflüger bestimmt.

Für die Enteiweissung ist am vorteilhaftesten die Ausfällung des Blutes mit Sublimat und Salzsäure.

Lösungen:

1. 5 % Sublimatlösung.
2. 2 % Salzsäure.
3. 1 % Lösung von oxalsaurem Natron.
4. Die zu der entsprechenden Zuckerbestimmungsmethode nötigen Lösungen.

Geräte: Schwefelwasserstoffapparat. Saugpumpe.

Ausführung: In ein 50 ccm Messkölbchen gibt man 5 ccm Oxalatlösung und lässt nun das zu untersuchende Blut frisch zufliessen. Zirka 25 ccm Blut genügen. Man schüttelt gut um und lässt hierauf aus einer Bürette physiologische Kochsalzlösung bis zur Marke einlaufen. Das exakte Blutquantum ergibt sich dann, indem man 5 ccm Oxalatlösung und die zugegebene Kochsalzlösung von 50 ccm abzieht.

Das Blutgemisch wird mit 50 ccm 2 % Salzsäure und 50 ccm der Sublimatlösung versetzt, vom Niederschlag abfiltriert und aus dem Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt. Nach

nochmaligem Filtrieren wird Luft durchgeleitet bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist. Nunmehr werden 100 ccm der Flüssigkeit abgemessen, neutralisiert und auf ca. 20 ccm eingedampft. In dieser eingeengten Flüssigkeit wird dann nach Pavy oder Allihn-Pflüger der Zuckergehalt bestimmt.

Werte: Der normale Zuckergehalt des menschlichen Blutes beträgt 0,09—0,12 %. Im Diabetes werden weit höhere Werte (bis 0,5 %) gefunden, häufig auch dann noch, wenn schon unter entsprechender Diät der Harnzucker verschwunden ist.

Kolorimetrische Blutzuckerbestimmung nach Reicher und Stein[1].

Anhangsweise müssen wir noch einer Methode gedenken, die sehr exakte Blutzuckerwerte liefert und zwar bei Verwendung geringster Blutmengen (4—5 ccm Blut, resp. 2 ccm Serum). Wenn wir sie nicht in erster Linie anführen, so liegt das nur daran, dass zur Zeit der hohe Preis des dazu notwendigen Chromophotometers (ca. 450 M.) einer allgemeineren Verwendung im Wege steht[2].

»2 ccm Serum werden mit kolloidalem Eisenhydroxyd enteiweisst und filtriert. Auf 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure wird eine *a*-Naphtholtablette von 0,05 g geworfen und 2 ccm des klaren Serumfiltrats vorsichtig einfliessen gelassen. Nun kreisendes Umschwenken, bis die rote Farbe von Furfurol nahe bis an den Boden reicht. Dann Stehenlassen bis zur Abkühlung und nachher auf 20 ccm mit konzentr. Schwefelsäure ergänzen. Die kolorimetrische Bestimmung erfolgt an dem Chromophotometer von Plesch mittels einer Testlösung von 0,02 % Traubenzucker. Die Probe wird von allen Kohlehydraten inklusive Pentosen und Glukuronsäure gegeben. Der Ablesungsfehler beträgt 1 %, der Gesamtfehler 1,8 %«. — Werte s. vorhergehende Methode.

Fettbestimmung im Blute nach Klemperer und Umber[3].

Prinzip: Das Serum wird mit Alkohol ausgefällt, Niederschlag und Filtrat nach dem Trocknen bis zur Erschöpfung mit Äther extrahiert. Das Ätherextrakt wird verseift, die Seifen in Wasser gelöst, das Cholesterin

[1] K. Reicher und H. Stein, Zur Physiologie und Pathologie des Kohlehydratstoffwechsels. Verhandl. d. XXVII. Kongr. f. inn. Med., Wiesbaden 1910.

[2] Wie mir Herr Reicher persönlich mitteilte, ist er zur Zeit mit der Konstruktion eines billigeren Modells beschäftigt.

[3] G. Klemperer und Umber, Zur Kenntnis der diabetischen Lipämie. Zeitschr. f. klin. Med. 1907, Bd. 61, S. 145 und 1908, Bd. 65, S. 340.

mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Seifenlösung werden durch Kochen mit Schwefelsäure die Fettsäuren abgeschieden und im Filtrat mittels der Neumannschen Methode der Phosphor und damit das Lecithin bestimmt.

Chemikalien: Alkohol-Äther, zu gleichen Teilen gemischt. Alkoholische Kalilauge, 15%ig. Die zur alkalimetrischen Phosphorbestimmung nach Neumann erforderlichen Lösungen etc.

Geräte: Steriler Messzylinder; Ätherextraktionsapparat nach Soxhlet; erwärmbarer Exsikkator (resp. Vakuumtrockenschrank); Schütteltrichter, ca. 100 ccm; s. auch Phosphormethode nach Neumann.

Ausführung: Erforderlich 100—200 ccm Blut. Diese fängt man in einem sterilen Zylinder auf und lässt 24 Stunden im Brutschrank stehen. Das abgeschiedene Blutserum wird in einen vorher gewogenen Messzylinder (250—500 ccm) abgegossen und gewogen. Dann wird sofort die 4fache Menge absoluten Alkohols zugegeben und kräftig umgerührt. Nach 48stündigem Stehen wird abfiltriert und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Das alkoholische Filtrat wird nun im Vakuumtrockenschrank bei 40—45° eingedampft. Den Rückstand nimmt man in Alkohol-Äther auf, verdampft die Lösung nochmals im Vakuum, löst den Rückstand in reinem Äther und stellt die Lösung zur Seite. Unterdessen extrahiert man den Rückstand der alkoholischen Fällung im Soxhletapparat 48 Stunden lang mit Äther. Dann wird der Inhalt der Hülse getrocknet und im Porzellanmörser fein zerrieben, darnach mit neuem Äther nochmals 48 Stunden extrahiert. Pulverisieren und Extrahieren wird sodann nochmals wiederholt. Die Ätherextrakte werden vereinigt und bleiben einige Tage stehen. Von den dabei ausfallenden stickstoffhaltigen (aber phosphorfreien!) Substanzen wird abfiltriert, der Äther verdunstet und das Extrakt im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet (Ätherextrakt).

Nun wird dieses Ätherextrakt mit 20—30 ccm alkoholischer Kalilauge gekocht, der Alkohol verdunstet, die entstandene Seife mit Wasser aufgenommen und mit kleinen Äthermengen (je ca. 30 ccm) mehrfach im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten Äthermengen werden verdunstet, der Rückstand im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmelzpunkt des gefundenen Cholesterins 147°[1]). — Die wässrige Seifenlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, von den dabei abgeschiedenen Fettsäuren abfiltriert und diese zur Entfernung der Mineralsäuren mehrmals mit Wasser umgeschmolzen. Dann werden die Fettsäuren mit Alkohol

[1]) Ist das Cholesterin noch nicht völlig rein, so wird nochmals verseift, die wässrige Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt etc., die Seifenlösung dann mit der Hauptmenge der Seifenlösung vereinigt.

aufgenommen und nach dessen Verdunstung im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Das wässrige Filtrat wird nach Neumann verascht, der Phosphor alkalimetrisch bestimmt (s. S. 127) und daraus das Lecithin berechnet.

Berechnung: Gesamtätherextrakt, Cholesterin und Fettsäuren ergeben sich aus der Wägung. Die gefundene P_2O_5 mit 11,38 multipliziert, ist das Licithin (als Distearyllecithin).

Werte: Gesamtätherextrakt des normalen Blutserums 0,5—1,0 %. Vermehrt kurze Zeit nach Fettnahrung, sowie bei diabetischer Lipämie (bis 23 % des Serums). Cholesteringehalt normal ca. 0,1 %, bei Lipämie im diabetischen Koma bis zu ca. 0,5 % beobachtet. Lecithingehalt normal 0,08—0,1 %, bei Lipämie bis zu 0,54 %.

Kritik der Methode: Man hat mit Verlusten bis ca. 25 % zu rechnen; insbesondere sind die Werte für Cholesterin und Lecithin meist zu klein.

Lecithinbestimmung im Blute nach Peritz und Glikin.[1])

Prinzip: Das getrocknete Serum wird mit Alkohol, Äther und Chloroform extrahiert, die Extrakte in Äther gekocht und getrocknet, im Rückstand nach Neumann die Phosphorsäure bestimmt und daraus das Lecithin berechnet.

Lösungen und Apparate: Soxhlet-Extraktionsapparat; die zur Neumannschen Phosphorsäurebestimmung nötigen Geräte und Lösungen.

Ausführung: ca. 50 g Blutserum werden mit Seesand gemischt unter häufigem Umrühren bei 38° auf dem Sandbade getrocknet. Die fein verriebene Mischung kommt in die Soxhletpatrone und wird nun je 24 Stunden mit Äther, Alkohol und Chloroform extrahiert. Die beim Verdunsten zurückbleibenden Extrakte werden in Äther aufgenommen, vereinigt und im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet (Rohfett). Im getrockneten Ätherextrakt wird die Phosphorsäure nach Neumann bestimmt (s. S. 127). Es empfiehlt sich, das Extrakt zuerst mit der gesamten Menge Säuregemisch 24 Stunden stehen zu lassen und dann unter langsamem Erwärmen die Veraschung zu beginnen (Gefahr des Spritzens).

Berechnung und Werte: Siehe Fettbestimmung nach Klemperer und Umber.

Genauigkeit: Bei guter Übung in der Methode hinreichend.

[1]) Nach G. Peritz, Zur Pathologie der Lipoide. Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. 1910, Bd. 8, S. 255.

Nachtrag.

Während der Drucklegung kam noch die ausserordentlich einfache Ammoniakbestimmung nach Ronchèse-Malfatti[1]) uns zu Gesicht: Bei Einwirkung von Formalin auf die Ammoniaksalze des Urins entstehen saure Verbindungen, die durch einfache Azidimetrie bestimmt werden.

Der Harn wird durch tropfenweisen Zusatz von 10% Sodalösung neutralisiert, das zu verwendende Formalin mit $^1/_4$ Normal-Natronlauge bis zum Auftreten leichter Rosafärbung titriert (neutralisiert). 25 ccm des neutralen Harns und 10 ccm neutralen Formalins werden gemischt und unter Umschütteln mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge bis zum Auftreten einer rosaroten Farbe titriert.

Berechnung: Jeder ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge entspricht 1,7 mg Ammoniak.

Einige Bemerkungen zu Stoffwechselversuchen am Tiere.

Das Versuchstier (meist wohl der Hund) ist in einem Käfig eingeschlossen, dessen Seitenwände aus Glas oder Blech bestehen und dessen Boden nach der Mitte zu sich senkt; dort ist eine Öffnung angebracht, die gestattet, den Urin in einem untergestellten Gefäss aufzufangen. Der Hund liegt auf einem Einsatzrost aus Drahtgeflecht etc. — Der Urin muss 24stündig gesammelt werden. Da ihn aber der Hund häufig sehr lange retiniert, so muss jedesmal am Ende der 24stündigen Periode katheterisiert werden. — Deshalb sind für Versuchszwecke weibliche Hunde geeigneter — und auch bei ihnen muss man sich meist durch eine kleine Operation, Spaltung der Vulva, die Harnröhre leichter zugänglich machen. — Der Urin wird am besten durch ein aufgesetztes Papierfilter direkt in eine untergestellte Flasche filtriert, in der sich zur besseren Konservierung etwas Chloroform etc. befindet. Die Nahrung, sowie das Trinkwasser müssen den Tieren vom Wärter gereicht werden, da bei blossem Einstellen in den Käfig eine Kontrolle der Nahrungszufuhr, sowie eine exakte Bestimmung der Kot- und Urinmenge nicht möglich ist. Der Kot wird periodenweise abgegrenzt und in der geschilderten Weise weiter verarbeitet. — Zu Versuchszwecken einzuführende Substanzen, soweit sie nicht subkutan oder intravenös beigebracht werden, giesst man am besten als Lösung resp. Aufschwemmung mit einem Magenschlauch ein. Dieser wird durch die entsprechende Öffnung eines Maulsperrholzes (auch grosser Kork) eingeschoben.

[1]) cit. nach Marcovici, Zur Beurteilung der Acidose etc. Wiener klin. Wochenschrift 1910. S. 1078.

Analyse des normalen Harns [24 Stunden = 1500 ccm][1].

	Abs. Gewicht g	Prozent zirka
Wasser	1440	96
feste Stoffe	60	4
Harnstoff	35	2,33
Harnsäure	0,75	0,05
Hippursäure	0,7	0,05
Oxalsäure	0,015	0,001
Aromat Oxysäuren	0,06	0,004
Kreatinin	1,0	0,07
Rhodanwasserstoff (CySK)	0,15	0,01
Indikan	0,01	0,001
Ammoniak	0,65	0,04
Chlornatrium	16,5	1,1
Phosphorsäure	2,5	0,15
Ges. Schwefelsäure[2]	2,5	0,15
Kieselsäure	0,45	0,03
Kali (K_2O)	2,5	0,15
Natron	5,0	0,3
Kalk (CaO)	0,25	0,015
Magnesia (MgO)	0,30	0,02
Eisen	0,005	0,0004

Analyse des normalen Kotes[3].

In 100 Teilen Asche (ca. 4,5 g im Tageskot) sind enthalten:

Chlornatrium, Chlorkalium	Cl	0,344
Kaliumoxyd		12,000
Natriumoxyd		3,821
Kalziumoxyd		29,250
Magnesiumoxyd		7,570
Ferrumoxyd		2,445
Phosphorsäure (P_2O_5)		13,760
Schwefelsäure (SO_3)		0,653
Kieselsäure (SiO_2)		0,052
Sand		4,460 (höchstens).

---

[1] Nach H. Vierordt, Daten und Tabellen. Jena 1906, S 330.

[2] Verteilung des Schwefels:

Sulfat-S.	60—80 %
Äther-S.	8—15 %
Neutral-S.	10—25 %

[3] J. Grundzach, Über die Asche des normalen Kotes. Zeitschr. f. klin. Med. 1893. Bd. 23, S. 70.

Elementare Zusammensetzung und Kalorienwert der rohen und zubereiteten Nahrungsmittel[1]).

Rohe Speisen pro 100 g.

	Wasser	N	Eiweiss	Fett	Kohlehydr.	Asche	Kal.	Autor
Fleischsorten:								
Rindfleisch, mager	76,33	3,37	20,89	1,57	—	1,21	101	Schwenkenb.
Kalbfleisch, „	78,85	3,08	19,00	0,82	—	1,33	85	Königs Tab.
Hammelfleisch „	76,67	3,15	19,18	2,82	—	1,33	105	„ „
Schweinefleisch „	74,24	3,25	19,98	4,68	—	1,10	125	„ „
Pferdefleisch	74,27	3,47	21,71	2,55	0,46	1,01	113	„ „
Ochsenzunge	63,8		17,10	18,10	—	1,00	238	„ „
Kalbsmilch (Thymus)	80,12	2,73	15,45	2,29	—	2,14	85	Bergeat
Kalbsleber	70,35	3,41	18,72	5,14	4,18	1,61	126	„
Reh	75,76	—	21,19	1,92	—	1,13	105	Königs Tab.
Hase	74,16	3,7	23,34	1,13	0,19	1,18	107	„ „
Wildente	70,82	3,6	22,65	3,11	2,33	1,09	131	„ „
Hahn	70,03	3,7	23,32	3,15	2,49	1,01	135	„ „
Taube	75,10	—	22,90	1,00	—	1,00	103	„ „
Gans	38,02	2,5	15,91	45,59	—	0,49	489	„ „
Flussaal	57,42	2,1	12,83	28,37	0,53	0,85	319	„ „
Forelle	77,51	3,1	19,18	2,10	—	1,21	98	„ „
Hecht	79,60	3,0	18,71	0,51	—	1,18	81	„ „
Karpfen	76,97	3,5	21,86	1,09	—	1,33	100	„ „
Lachs	64,29	3,4	21,60	12,72	—	1,39	207	„ „
Schellfisch	81,50	2,7	16,93	0,26	—	1,31	42	„ „
Auster, Fleisch und Flüssigkeit	87,30	0,95	5,95	1,15	3,57	2,03	50	„ „
Eier:								
Hühnerei	73,67	2,1	12,55	12,11	0,55	1,12	166	„ „
Eierweiss	85,50	2,1	12,87	0,25	0,77	0,61	58	„ „
Eigelb	51,03	2,6	16,12	31,39	0,48	1,01	360	„ „
1 Ei = 45 g	—	0,9	5,65	5,45	0,25	—	75	„ „
1 Eigelb = 16 g	—	0,4	2,58	5,02	0,08	—	58	„ „
Caviar	53,00	4,2	26,52	14,28	—	6,2	241	„ „
Milch:					Zucker			
Frauenmilch	—	0,17	0,9	3,52	6,75	0,2	67	Camerer und Söldner
Kuhmilch	—	0,5	3,0	3,55	4,51	0,70	65	„
Rahm	68,82	0,62	3,76	22,66	4,23	0,53	243	„
Butter	13,59	—	0,74	84,39	0,5	0,66	790	Königs Tab.
Sauermilch	88,73		3,41	3,65	3,5	0,71	62	Biedert und Langermann
Buttermilch	90,6	—	3,8	1,2	3,38	0,6	41	Rubner
Kuhmolken	93,26	—	1,08	0,12	5,10	0,41	26	Königs Tab.
Kefir	88,0	Alkohol 0,8	3,7	3,2	3,6 Milchsäure 0,4	0,7	66	Speth

[1]) Aus Schwenkenbecher, Nährwertberechnung tischfertiger Speisen. Dissertation, Marburg 1900 und aus J. König, Nahrungs- und Genussmittel. Berlin, Julius Springer.

Käse pro 100 g.

	Wasser	N	Eiweiss	Fett	Milchzucker und Milchsäure	Asche	Kal.	Autor
Rahmkäse, englischer	30,66	0,45	2.84	62,99	2,03	1.15	606	Königs Tab.
Stilton	32,07	4,1	26,21	34,55	3,32	3,85	442	„ „
Fromage de Brie	50,04	2,9	18,34	27,5	—	4,12	331	„ „
Camembert	46,92	3,5	22,2	26,75	—	4,13	340	„ „
Chester	33,96	4,4	27,68	27,46	5,89	5,01	393	„ „
Emmenthaler	34,38	4,7	29,49	29,75	1,46	4,92	404	„ „
Schweizer	34,67	3,8	23,72	32,54	5,02	3,85	420	„ „
Edamer	36,7	4,1	25,89	28,85	3,42	5,14	388	„ „
Holländer	36,6	4,5	28,21	27,83	2,5	4,86	385	„ „
Tilsiter	41,15	3,79	26,23	26,69	—	5,93	356	Kirsten
Roquefort	36,79	3,9	24,67	31,62	1,69	5,23	402	Königs Tab.
Parmesan	31,8	6,6	41,19	19,52	1,18	6,31	355	„ „
Mainzer Handkäse	53.74	6,0	37,33	5,55	—	3,38	205	„ „
Quark	60,27	3,8	23.72	32,54	5,02	3,85	420	„ „

Vegetabilien pro 100 g.

Reis, geschält	12.58	1,0	6,73	0,88	78,48	0.82	357	Königs Tab.
Mais	13,35	1,5	9,45	4,29	69,33	1,29	363	„ „
Erbsen	13,92	3,7	23,15	1,89	52,68	2,68	328	„ „
Linsen	12,33	4,1	25,94	1,93	52,84	3,04	341	„ „
Bohnen	13,49	4.0	25,31	1.68	48,33	3,13	318	„ „
Weizenmehl, fein	13.37	1,6	10,21	0,94	74,71	0,48	357	„ „
Gries	9,85	1,9	12,15	0,75	76,12	0,64	369	Balland
Roggenmehl	13,71	1,8	11,57	2,08	69,61	1,44	352	Königs Tab.
Gerstenmehl	14,83	1,8	11,38	1,53	71,22	0,59	353	
Stärkemehl (Maizena, Mondamin, Sago, Tapioca, Kartoffelmehl)	16,04	0,2	1,18	0,06	82,13	0,36	342	
Maccaroni, Nudeln etc.	11,9	1,85	11,58	0,6	75,21	0,26	361	
Kartoffeln, roh	74,98	0,3	2,08	0,15	21,01	1,09	96	
Rettig, „	82.92	0,3	1,92	0,11	8.43	1,07	43	
Zwiebel, „	85,99	0,3	1,68	0,10	10,82	0,7	52	
Gurke, „	95,2	0,2	1,18	0,09	2,31	0,44	15	

Backwaren pro 100 g.

	Wasser	N	Eiweiss	Fett	Kohlehydrat	Asche	Kal.	Autor
Feinst. Weizenbrot, Semmel	35,59	1,1	7,06	0,46	56,58	1,09	265	Königs Tab.
Grob. Weizenbrot	40,45	1,0	6,15	0.44	51,12	1,22	239	„ „
Schwarzbrot, fein	35,24	1,3	8,5	1,3	52,5	—	262	Voit
Kommisbrot	36,71	1,2	7,47	0,45	52,4	1,46	250	König
Grahambrot	34.00	1,4	9,06	1,00	50,0	2,0	251	„
Pumpernickel	43,42	1,2	7,59	1,51	45,12	1,42	230	Jaworska
Zwieback	13,28	1.4	8,55	0,98	75,1	1,5	352	König
Biskuits	10,07	1,9	11,93	7,47	68,67	1,14	400	„
Lebkuchen	7,27	0,6	3,98	3,57	83,1	1,51	390	„

Früchte, roh, pro 100 g.

	Wasser	Eiweiss	Freie Säure	Kohlehydrat	Asche	Kal.	Autor
Aepfel	84,79	0,36	0,82	12.03	0,49	51	König
Birnen	83,03	0,36	0.20	11,80	0,31	50	„
Zwetschen	81,18	0,78	0.85	11.07	0,71	52	„
Kirschen	79.82	0,67	0,91	12.00	0,73	52	„
Pfirsiche	80,83	0,65	0.92	11,65	0,69	50	„
Aprikosen	81,22	0,49	1,16	11 04	0,82	47	„
Apfelsinen, ohne Schale und Kerne	89.01	0,73	2,44	5,54	0,49	26	„
Weintrauben	78,17	0,59	0,79	16,32	0,53	69	„
Erdbeeren	87.66	0,54	0,93	7,74	0,81	34	„
Himbeeren	85.74	0,40	1,42	4,52	0,48	20	„
Heidelbeeren	78,36	0,78	1,66	5.89	1,02	27	„
Preisselbeeren	89,59	0,12	2,34	1,53	0.15	16	„
Stachelbeeren	85 74	0,47	1.42	8,43	0,42	36	„
Johannisbeeren	84.77	0,51	2,15	7,28	0,72	32	„
			Fett				
Mandeln, süss	6,02	23.49	53,02	7,84	3,12	622	„
„ bitter	5.50	34,36	42,8	—	3,20	571	„
Kastanien, geschält	7,34	10,76	2,9	73.04	2,97	370	„
Walnüsse	7,18	15,77	57,43	13.03	2,00	652	„
Haselnüsse	7,11	17,41	62,6	7,22	2,49	683	„

Fleischkonserven pro 100 g.

	Eiweiss	Fett	Kohlehydrat	Kal.	Autor
Geräuch. Schinken, roh und gekocht	25,1	8,1	—	178	Königs Tab.
Lachsschinken	26,4	3,6	—	141	v. Noorden
Geräuch. Speck	—	95,6	—	889	„
Geräuch. Ochsenzunge	35,2	45,8	—	570	Königs Tab.
Bückling	21,1	8,5	—	166	„ „
Geräuch. Lachs	24,2	11,9	0,4	211	„ „
Kieler Sprotten	22,7	15,9	1,0	245	„ „
Sardellen, gesalzen	22,3	2,2	—	112	„ „
Mettwurst	19,0	40,8	—	457	Juckenack und Sendner
Cervelatwurst	23,9	45,9	—	525	„ „ „
Salamiwurst	27,8	48,4	—	564	„ „ „
Schlackwurst	20,3	27,0	—	334	„ „ „
Leberwurst	9,1	14.8	19.3	254	Königs Tab.
Blutwurst	9,9	8,9	15,8	188	„ „
Erbswurst	15,5	37,9	31,4	544	„ „

Saucen pro 100 g.

Sauce zu Kalbsbraten	1.8	6.6	10.2	111	Maricanti u. Prausnitz
Sardellensauce	5,0	11,3	5,4	148	Schwenkenbecher
Zwiebelsauce	1,1	5.0	7,7	83	„

Suppen pro 100 g.

	Eiweiss	Fett	Kohlehydrat	Kal.	Autor
Fleischbrühe	0,75	0,4	—	7	Jaworska
Griessuppe	0.8	1,2	3,8	30	Renk
Eiergerstensuppe	1,0	1.2	5,5	38	„
Nudelsuppe	0,8	0,1	2.9	16	Dettweiler
Reissuppe	0.7	0,3	6,8	33	Renk
Hafergrütze	0.9	0,6	7,1	38	Schuster
Sagosuppe	0,2	1,5	5,0	35	Renk
Gerstenschleim	2,0	0,2	6,0	35	Disqué
Haferschleim	2,2	1.5	10,4	66	Jaworska
Kartoffelsuppe	1.2	2,0	7,7	55	Biedert u. Langermann
Erbsensuppe	4,0	0,3	9,0	56	Dettweiler
Kräutersuppe	1.6	3,0	8,6	70	Prausnitz

Gekochtes Fleisch pro 100 g.

						Roh : gekocht
Rindfleisch, mager	36,6	2,8	—	176	Schwenkenbecher	100 : 57
„ , fett	22,4	25,4	—	328	Schuster (cit. n. Schw.)	100 : 72
Kalbfleisch, mager	26,4	1,1	—	118	Schwenkenbecher	100 : 80
Kalbsmilch	19,3	2,3	—	100	„	100 : 62
Hammelfleisch	30,9	4,5	—	168	„	100 : 70
Schweinefleisch	28,5	6,8	—	180	„	100 : 63
Huhn (Brustfleisch)	30,7	4,5	—	168	Forster, Munk u. Uffelmann	
Forelle	18,4	2,4	—	98	Weigelt	
Hecht	17,6	0,5	—	77	„	
Hering	17,6	1,8	—	89	„	
Kabliau	20,8	0,3	—	88	Dettweiler	
Karpfen	17,2	0,8	—	78	Weigelt	
Lachs (jung)	19.8	0,3	—	84	„	
Schellfisch	21,0	0.4	—	90	„	
Schleie	17,7	0,7	—	79	„	
Steinbutte	21,3	0,7	—	94	Dettweiler	

Gebratenes Fleisch (mager) pro 100 g.

Roastbeef	26.4	2,0	—	127	Schwenkenbecher
Lendenbraten	24,9	1,9	—	120	„
Beefsteak	25,8	2,0	—	124	„
Rinderbraten	33,7	2,5	—	151	„
Schmorbraten	30,6	7,5	—	195	Dettweiler
Gebr. Kalbsschnitzel	22,3	1,0	—	101	Schwenkenbecher
Kalbsbraten (leichtgebr.)	28,4	1,3	—	129	Dettweiler
Kalbsbraten (durchgebr.)	34,4	3,5	—	173	Maricanti u. Prausnitz
Gebr. Kalbsmilch	15.0	5,2	—	110	Schwenkenbecher
Hammelkotelette	22,6	4,5	—	134	„
Hammelbraten	27,0	4,0	—	148	„
Schweinekotelette	25,6	6,0	—	161	„
Schweinebraten	35,0	8,2	—	220	„

	Eiweiss	Fett	Kohlehydrat	Kal.	Autor
Rehbraten	26,4	5,5	2.0	159	Schwenkenbecher
Hasenbraten	47.5	1,4	0,2	209	Dettweiler
Gänsebraten	22.8	66,4	—	711	„
Hahnenbraten	32,1	4,4	2.1	181	„
Breie, Mehlspeisen pro 100 g.					
Mehlbrei	4,9	3.2	3,5	70	Prausnitz
Spätzel	7,2	6.0	32,0	216	Dettweiler
Kaiserschmarren	6,8	9,7	37,8	274	Maricanti u. Prausnitz
Flammri	3,3	3.6	19,3	126	Schwenkenbecher
Aepfelstrudel	5,2	6,6	30.3	207	Maricanti u. Prausnitz
Dampfnudeln	3,2	9,0	23,3	190	„ „
Griesbrei	4,5	3,1	21,6	136	Dettweiler
Griesspudding	5,2	5,1	22,6	161	„
Reisbrei	3,5	2,6	18.5	114	„
Erbsenbrei	12,4	0,9	27,4	172	„
Kartoffelbrei	3,0	0,9	21,0	108	„
Eierkuchen	7,3	15,8	26,4	285	Biedert u. Langermann
Gemüse, zubereitet, pro 100 g.					
Möhren	1,1	3,2	7,0	63	Maricanti u. Prausnitz
Weisse Rüben	0,6	4,0	5,2	61	„ „
Kohlrabi	1,2	3.6	4,2	56	„ „
Spargel, gekocht	2,0	0,3	1,3	18	?
Spargelgemüse mit Sauce	1,5	5,7	4.4	77	Schwenkenbecher
Spargelsalat	0.7	1,7	1.0	23	„
Blumenkohl m. gelb. Sauce (Butter, Mehl, Eigelb)	2,1	3,9	4,5	63	„
Wirsingkohl	1.4	4.9	7,3	81	Renk
Blaukohl	1.5	5.6	8,1	91	„
Spinatgemüse	1,8	5,3	6.7	84	„
Sauerkraut	0 9	3.7	7.6	69	Schwenkenbecher
Grüner Salat	0,7	0.5	2,1	16	Schuster
Obst, zubereitet, pro 100 g.					
Aepfelbrei	0,4	—	13.0	55	Dettweiler
Heidelbeeren	1,0	1,2	6.0	40	Disqué
Preisselbeeren	0,5	0.6	3.0	20	„
Kartoffeln, zubereitet, pro 100 g.					
Gekocht	2,1	0.1	21,0	96	Schuster
Geröstet	2,6	9,3	26.2	205	Schwenkenbecher
Salat	1,6	9,2	17.6	164	„

Zucker, Fruchtsäfte, Zuckerwaren etc. pro 100 g.

	Wasser	Eiweiss	Fett	Kohlehydrat	Asche	Kalor.	Autor
Guter Zucker . .	0,2		—	99,75	0,05	410	Rupp
Traubenzucker . .	16,0			ca. 80	0,5	340	„
Fruchtzucker . . .	23,5			76,5	0,03	314	„
Honig	20,00			ca. 75	0,12	307	„
Himbeersaft .	40,0			ca. 58	0,35	239	„
Marzipan	15,85		29,51	40,24	—	439	Soltsien
Fruchtbonbons . .	2,63	0,31	0,07	96,63	0,12	400	Königs Tab.
Kakao, entölt . .	6,35	21,5	27,34	34,18	5,19	482	„ „
Schokolade . . .	1,89	6,18	21,02	67,67	1,89	498	„ „

Alkoholika pro 100 g.

	Alkohol Gewichts-%	Extrakt	Dextrin und Zucker	Kalor.
Schankbier	2,79	4,13	2,6	36
Weissbier	2,73	5,34	4,04	41
Exportbier (Bayr.)	4,40	6,38	4,67	57
„ (Pilsen)	4,36	4,67	—	50
Bockbier	4,69	7,21	5,78	62
Salvator	4,85	9,80	7,43	74
Ale	5.00	6,40	2,65	61
Porter	4,90	9,60	5,20	74
Wein-Most	—	18,78	16,05	77
Mosel-, Ahr-, Saarweisswein . . .	7.66	2,21	—	63
Rhein- und Maingauweisswein . .	8,15	2,80	0,5—0.8	68
Rheinpfalzweisswein	10,16	2,57	—	82
Französ. Rotwein	7,8	2,56	0,3—1,7	65
Tiroler „	9,0	2,34	—	73
Deutscher Schaumwein	10,2	14,0	12,10	129
Französ. „	10,5	18,5	16,20	149
Griech. Süsswein	12,6	20,32	12—19	171
Tokayer, alt	12,9	15,84	10,63	155
Portwein	16.6	8,05	5,82	149
Madeira	15,4	5.52	3.23	130
Malaga	11,9	21,73	17,11	172
Sherry	17.4	3,98	2,12	138
Kognak	42.0	1,0	0,7	298
Kirschwasser	41,9	0,02	—	293
Zwetschenwasser	39,0	0,23	—	274
Rum	59,6	0,5	0,2	419
Arak	46,5	0,1	—	326
Absynth	44,0	1,8	1,1	315
Kümmel	26,0	29,8	28,2	304
Pfefferminz	28,0	44,0	43,2	376
Benediktiner	42,4	35,0	33,4	440
Chartreuse	35,2	35,4	34,0	391

Mineralstoffgehalt vegetabilischer Nahrungs- und Genussmittel[1]).

	Wassergehalt[2])	Gesamt-Asche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalk CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Phosphorsäureanhydrid P_2O_5	Schwefelsäureanhydrid SO_3	Kieselsäureanhydrid SiO_2	Chlor Cl
Äpfel	84,0	1,44	35,68	26,09	4,08	8,75	1,40	13,59	6,09	4,32	—
Äpfelwein	97,5	0,22	18,28	28,70	—	—	—	8,36	15,54	—	30,50
Aleuronatbrot	19,3	1,90	6,06	8,44	—	—	—	3,11	5,66	—	13,35
Apfelsine	84,3	2,73	47,09	2,84	22,81	5,72	1,36	12,63	5,14	1,28	0,81
Aprikose	84,2	4,21	62,80	10,72	2,95	3,10	0,87	11,04	2,55	5,29	0,43
Bier, deutsches	ca. 90,0	(0,31)	34,11	8,90	2,98	6,34	0,34	32,08	3,11	9,72	3,09
Bier, englisches	ca. 87	6,72	21,17	36,75	1,70	1,20		15,24	5,43	9,99	8,09
Birne	83,6	1,97	54,69	8,52	7,89	5,22	1,04	15,20	5,69	1,49	—
Blumenkohl	92,5	7,94	23,46	10,87	23,33	—	0,72	22,14	14,16	1,58	4,83
Bohne	14,0	3,63	41,48	1,06	4,99	7,15	0,46	38,86	3,39	0,65	1,78
Branntwein	99,9	0,02	(Die Asche besteht aus Kochsalz und einer gerade erkennbaren Menge Natriumphosphat.)								
Brot:											
Weissbrot	35,5	2,15	7,02	19,68	—	2,20	0,95	16,84	14,54	—	30,38
Graubrot	40,1	2,27	8,40	22,02	1,12	0,90	0,92	20,25	13,18	—	25,06
Kakao	5,6	(ca. 4,0)	31,28	1,33	5,07	16,26	0,14	40,46	3,74	1,51	0,85
Karotten	87,3	5,58	35,21	22,07	11,42	4,73	1,03	12,46	6,72	2,47	5,19
Champagner	91,8	0,18	70,00	—	—	—	9,80	—	4,66	—	1,52
Champignon	89,7	5,31	50,71	1,69	0,75	0,53	1,16	15,43	24,29	1,42	4,58
Zitrone	82,6	3,22	45,23	2,73	30,24	5,15	0,77	13,62	3,08	0,75	0,48
Kognak, franz.	99,4	0,029	(Besteht aus ca. 40 % Chlornatrium und ca. 60 % Kaliumphosphat.)								
Erbsen	13,8	2,73	41,79	0,96	4,99	7,96	0,86	36,43	3,49	0,86	1,54
Erdbeeren	90,2	3,40	21,07	28,48	14,21	—	5,89	13,82	3,15	12,05	1,69
Feigen	78,9	2,92	55,83	2,38	10,90	5,60	2,19	12,76	3,91	4,41	2,05
Grahambrot	41,2	2,66	14,52	14,47	5,42	4,66	1,08	21,35	2,02	—	24,10
Graupen	12,7	0,72	18,43	23,09	—	—	—	58,48	—	—	
Gurke	95,4	8,79	51,71	4,19	6,97	4,50	0,75	13,10	5,70	4,25	9,16
Haferflocken	10,0	1,50	30,76	6,00	—	9,87	0,33	34,20	—	2,74	—
Heidelbeeren	80,9	2,87	57,11	5,16	7,96	6,11	1,12	17,38	3,11	0,89	—
Johannisbeeren	84,3	4,03	40,73	—	9,70	6,30	—	17,00	—	—	—
Kaffee (geröstet)	2,4	3,19	62,47	Spur	6,29	9,69	0,65	13,29	3,80	0,54	0,91
Kakes (Biskuits)	8,9	1,11	5,01	20,30	6,49	2,99	Spur	36,54	0,99	—	28,07
Kartoffeln	75,0	3,79	60,06	2,96	2,64	4,93	1,10	16,86	6,52	2,04	3,46
Kastanien	48,75	2,38	56,69	7,12	3,87	7,47	0,14	18,12	3,85	1,54	0,52
Kindermehl	7,0	1,86	38,42	7,03	16,12	0,55	0,23	20,10	4,24	0,88	12,53

[1]) Nach Albu-Neuberg, Mineralstoffwechsel S. 226 ff. und J. Koenig, Nahrungs- und Genussmittel, Berlin, Julius Springer.

[2]) Unter Wassergehalt sind hier alle bei der gewöhnlichen Art des Trocknens flüchtigen Bestandteile der frischen Substanz zu verstehen. Die Daten für die „Gesamtasche" beziehen sich auf „Trockensubstanz"; in den Fällen, wo der Aschengehalt in Prozenten der frischen Substanz angegeben ist, sind die entsprechenden Werte durch eine Klammer ( ) kenntlich gemacht.

	Wassergehalt	Gesamtasche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalk CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Phosphorsäureanhydrid P_2O_5	Schwefelsäureanhydrid SO_3	Kieselsäureanhydrid SiO_2	Chlor Cl
Kirschen	80,6	2,25	50,10	—	7,00	5,20	—	12,85	—	—	—
Kohlrabi (Knollen)	85,9	8,17	35,31	6,53	10,97	6,84	3,02	21,90	8,84	2,48	4,94
Kopfsalat	94,3	18,03	37,63	7,54	14,68	6,19	5,31	9,19	3,76	8,14	7,65
Linsen	12,3	2,06	34,76	13,50	6,34	2,47	2,00	36,30	—	—	4,63
Maccaroni	12,3	0,47	10,90	40,06	4,73	—	—	32,11	—	—	10,00
Mandel	6,3	4,90	27,95	0,23	8,81	17,66	0,55	43,63	0,37	—	—
Mehl:											
Buchweizenmehl (Gries)	13,9	0,72	25,43	5,87	2,30	12,89	1,80	48,10	1,68	—	1,91
Gerstenmehl	14,1	2,23	28,77	2,54	2,80	13,50	2,00	47,29	3,10	—	—
Hafermehl	ca. 9,0	ca. 2,8	23,73	4,30	7,42	7,76	0,85	48,19	0,68	1,95	5,33
Maismehl	13,0	(0,68)	28,80	3,50	6,32	14,90	1,51	44,97	—	—	—
Reismehl	12,3	0,39	21,73	5,50	3,24	11,20	1,23	53,68	0,62	2,74	0,10
Roggenmehl	12,6	1,97	38,44	1,75	1,02	7,99	2,54	48,26	—	—	—
Weizenmehl	12,6	0,51	34,42	0,76	7,48	7,70	0,61	49,38	—	—	—
Meerrettig	76,7	7,09	30,76	3,96	8,23	2,91	1,94	7,75	30,79	12,72	0,94
Mirabellen	82,4	2,88	53,80	7,17	5,44	4,83	1,36	19,40	4,18	4,53	0,52
Most	20,5	(0,34)	42,65	—	5,90	4,70	—	12,80	3,82	—	—
Pflaume	78,6	2,08	69,36	2,30	4,05	4,86	1,02	12,95	2,46	2,73	0,34
Portwein	91,7	(0,22)	46,82	—	—	—	—	15,90	10,45	—	—
Pumpernickel	44,5	2,42	10,01	25,90	6,36	9,90	—	19,81	3,63	—	20,97
Radieschen	93,3	7,23	32,00	21,14	14,94	2,60	2,34	10,86	6,46	0,91	9,14
Reis, geschält	11,1—13,0	0,39	21,73	5,50	3,24	11,20	1,23	53,68	0,62	2,74	0,10
Rettig	65,2	15,67	21,98	3,75	8,78	3,53	1,16	41,12	7,78	8,17	4,90
Roborat	10,2	1,51	6,90	46,32	10,56	—	Spur	37,43	—	Spur	0,23
Rohrzucker	—	0,97 bis 1,55	46,80	10,12	4,51	0,26	0,28 (+Al_2O_3)	0,25	7,41	0,36	6,01
Rote Rübe	88,05	5,97	17,02	48,75	5,83	0,32	1,07	9,80	2,08	11,29	4,93
Sellerie	91,5	11,04	43,19	—	13,11	5,82	1,41	12,83	5,58	3,85	15,87
Spargel	93,7	7,26	24,04	17,08	10,85	4,32	3,38	18,57	6,18	10,09	5,93
Spinat	89,2	16,48	16,56	35,29	11,87	6,38	3,35	10,25	6,87	4,52	6,29
Stachelbeeren	90,3	3,39	38,65	9,92	12,20	5,85	4,56	19,68	5,59	2,58	0,75
Steinpilz	87,1	8,46	55,58	2,53	3,47	2,31	1,06	23,29	10,69	—	2,02
Tee	8,5	5,20	37,57	8,01	13,71	5,71	4,47	15,23	7,25	4,16	1,69
Tomate	96,2	(0,99)	38,14	17,03	6,10	8,63	2,33	9,44	4,78	4,80	6,93
Vanille	28,4	5,86	22,59	9,31	27,41	13,39	0,34	17,16	0,14	0,23	0,69
Walnuss	23,5	2,13	31,11	2,25	8,59	13,03	1,32	43,70	—	—	—
Wein	ca. 98,0	(ca. 0,2)	25,0—60,0	2,5	2,0—22,0	2,0—15,0	0,4	7,0—25,0	3,8—25,0	3,0	1,0—7,0
Weintraube	79,1	3,95	52,99	3,68	6,91	3,29	1,19	21,27	5,00	3,57	1,82
Weissbier	95,3	(0,10)	24,54	8,09	0,36	4,09	—	35,57	—	—	9,50
Weisskraut	90,1	9,92	48,32	4,95	12,64	3,74	0,68	16,59	8,30	0,40	5,66
Zimt (Ceylon)	8,9	6,88	20,22	5,67	57,55	4,81	0,81	4,27	3,91	0,41	0,81
Zwiebeln	86,5	5,28	25,05	3,18	21,97	5,29	4,53	15,03	5,46	16,72	2,77

Mineralstoffgehalt animalischer Nahrungs- und Genussmittel[1]).

	Wassergehalt	Gesamtasche	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalk CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Phosphorsäureanhydrid P_2O_5	Schwefelsäureanhydrid SO_3	Kieselsäureanhydrid SiO_2	Chlor Cl
Aal, frisch . . .	60,0	1.74	0,18	9,48	45,83	—	—	43,18	—	—	0,17
Austern	86,4	(2,13)	4,28	30,28	18,18	3,25	0.38	20,50	0,72	2.16	18,67
Butter	13,5	(1.59)	19,39	7,74	23,16	3,30	Spur	44,40	Spur	—	2,61
Buttermilch . . .	90,1	(0.74)	24.65	11,59	19.82	3,58	Spur	30.03	Spur	—	13.34
Caviar	50.2	7.70	3,33	30,77	5,02	—	0,22	10,55	0,98	—	47,44
Ei vom Huhn (ohne Schale)	73,4	3,48	19.22	17,52	8,44	2,43	1,16	38,05	0,96	0,94	13,94
Eier-Eigelb . . .	50,9	2.91	9.29	5,87	13.04	2,13	1,65	65,46	—	0,86	1,95
Eier-Eiweiss . .	85,6	4,61	31.41	31,57	2,78	2.79	0,57	4,71	2,12	1,06	28,82
Fleisch:											
Kalbfleisch . .	75 bis 78	—	34,40	7,96	1,99	1,45	0,27	48,13		0,81	6,43
Pferdefleisch .		—	39,40	5,64	1,80	3,88	1,00	46,74	0,30	—	0,89
Rindfleisch . .		7,60	48,91	—	0,91	2,30	0,82	36,08	3,84	2,47	6,04
Schweinefleisch .		4,06	37,53	4,54	7,53	4.83	0.35	44,41	—	—	0,62
Fleischextrakt (Liebig-Kemmerich)	17,7	(21,26)	42,26	12,74	0,62	3,15	0,28	30,59	2,03	0,81	9,63
Handkäse . . .	53.7	13,15	4,85	45,74	2,55	—	0.11	13,68	—	—	43,99
Hecht	79,6	6,13	23.92	20,45	7,38	3,81	—	38.16	2,50	—	4,74
Kalbsleber . . .	72,7	(1,36)	18,13	7,80	3,30	—	—	47,10	0,82	—	6,51
Lachs (frisch) . .	59,9	(1,29)	24,40	13,66	8,60	9,49	—	20,32	—	—	21,44
Margarine . . .	10,2	(1,66)	3,52	36,83	Spur	—	—	2,30	—	—	56,95
Milch:											
Frauenmilch . .	87.6	(0,30)	33,78	9,16	16.64	2,16	0,25	22,74	1,89	—	18,38
Kuhmilch . . .	87.3	(0,72)	24,65	8,18	22,42	2,59	0,29	26,28	2.52	—	13,95
Stutenmilch . .	90,6	(0,36)	25,14	3,38	30,09	3,04	0,37	31,86	—	—	7,50
Molke (Kuhmilch)	93,8	(0,44)	30,77	13,75	19.25	0,36	0,55	17.05	2,73	—	15,15
Parmesankäse . .	31.8	(6,29)	2.73	14,65	34,72	1,21	0,22	36,11	0,94	—	11,43
Plasmon	11,9	8,69	5,14	16,78	32.68	1,61	—	38,56	1,62	—	1,70
Rahm	67,6	(0,55)	27,65	8.46	22.81	3,25	2,84	21,18	—	—	14,51
Schellfisch . . .	81,5	(11,26)	13,64	36,51	3,39	1.90	—	13,70	0,31	—	38,11
Schweizerkäse . .	34,4	(11,36)	2,46	33,01	17,82	0,81	0.17	20.45	—	0,08	33,61
Zunge (Ochsenzunge, frisch) .	68,3	(1,33)	42,17	4,40	2,13	1.28	0,30	45.63	1,28	—	0,94

[1]) Nach Albu-Neuberg „Der Mineralstoffwechsel" S. 240 ff. und J. Koenig. Nahrungs- und Genussmittel. Berlin, Jul. Springer.

Purinbasengehalt der Nahrungsmittel[1]).

100 Gramm	Basen-N in g
Fleischsorten.	
Rindfleisch	0,037
Kalbfleisch	0,038
Hammelfleisch	0,026
Schweinefleisch	0,041
Gekochter Schinken	0,025
Roher Schinken	0,024
Lachsschinken	0,017
Zunge (Kalb)	0,055
Leberwurst	0,038
Braunschweiger Wurst	0,010
Mortadellenwurst	0,012
Salamiwurst	0,023
Blutwurst	0
Gehirn (Schwein)	0,028
Leber (Rind)	0,093
Niere (Rind)	0,080
Thymus (Kalb)	0,330
Lungen (Kalb)	0,052
Huhn	0,029
Taube	0,058
Gans	0,033
Reh	0,039
Fasan	0,034
Bouillon (100 g Rindfleisch 2 Stunden lang gekocht)	0,015
Fische.	
Schellfisch	0,039
Schlei	0,027
Kabeljau	0,038
Aal (geräuchert)	0,027
Lachs (frisch)	0,024
Karpfen	0,054
Zander	0,045
Hecht	0,048
Bückling	0,028
Hering	0,069
Forelle	0,056
Sprotten	0,082
Ölsardinen	0,118
Sardellen	0,078
Anchovis	0,145
Krebse	0,020
Austern	0,029
Hummern	0,022

100 Gramm	Basen-N in g
Eier.	
Hühnerei	0
Kaviar	0
Milch und Käse.	
Milch	0
Edamer Käse	0
Schweizer Käse	0
Limburger Käse	Spuren
Tilsiter Käse	0
Roquefort	0
Gervais	0
Sahnenkäse	0,005
Kuhkäse	0,022
Gemüse.	
Gurken	0
Salat	0,003
Radieschen	0,005
Blumenkohl	0,008
Welschkraut	0,007
Schnittlauch	Spuren
Spinat	0,024
Weisskraut	0
Mohrrüben	0
Grünkohl	0,002
Braunkohl	0,002
Rapunzel	0,011
Kohlrabi	0,011
Sellerie	0,005
Spargel	0,008
Zwiebel	0
Schnittbohnen	0,002
Kartoffeln	0,009
Pilze.	
Steinpilze	0,018
Pfefferlinge	0,018
Champignons	0,005
Morcheln	0,011
Obst	
Bananen	0
Ananas	0
Pfirsiche	0
Weintrauben	0
Tomaten	0

[1]) Aus Bessau u. Schmid, Der Puringehalt der Nahrungsmittel. Therap. Monatsh., März 1910.

100 Gramm	Basen-N in g
Birnen	0
Pflaumen	0
Preisselbeeren	0
Apfelsinen	0
Aprikosen	0
Blaubeeren	0
Äpfel	0
Mandeln	0
Haselnüsse	0
Walnüsse	0
Hülsenfrüchte.	
Frische Schoten	0.027
Erbsen	0 018
Linsen	0.054
Bohnen	0 017
Cerealien.	
Gries	0
Graupe	0
Reis	0
Tapioka	0
Sago	0
Hafermehl	0
Hirse	0
Brote.	
Semmel	0
Weissbrot	0
Kommissbrot	Spuren
Pumpernickel	0.003

Oxalsäuregehalt von Nahrungsmitteln.

1000 g Substanz enthalten Oxalsäure in Gramm:

(nach Esbach[1])	
Kakao	4,5
Schwarzer Tee	3,7
Schokolade	0,9
Pfeffer	3,2
Zichorie	0,7
Kaffee	0,1
Bohnen	0,3
Kartoffeln	0,4
Linsen	zweifelhaft
Erbsen	,,
Reis	,,
Brot	0,047
Brotrinde	0,13
Mehle, verschiedene	—0,17
Sauerampfer	3,6
Spinat	3,2
Rhabarber	2,4
Rosenkohl	0,02
Weisskohl, Blumenkohl	zweifelhaft
Rote Rüben	0,4
Grüne Bohnen	0,2
Tomaten	0,05
Gelbe Rüben	0,03
Sellerie	0,02
Grüne Erbsen	zweifelhaft
Weisse Rüben	zweifelhaft
Spargel	,,
Gurken	,,
Pilze	,,
Zwiebeln	,,
Lauch	,,
Endivien	0,1
Kresse	Spuren
Lattich	zweifelhaft
Feigen, getrocknet	1,0
Stachelbeeren	0,03
Pflaumen	0,02
Erdbeeren	0,05
Äpfel	Spuren
Birnen	zweifelhaft
Aprikosen	,,
Pfirsiche	,,
Weintrauben	,,
Melonen	,,
(nach Cippolina[2])	
Thymus	0,0115—0,0254
Leber	0,0064—0,0113
Milz	0,018
Lunge	0,0115
Mukeln	Spuren

[1]) cit. nach Minkowski in v. Leyden, Ernährungstherapie, 2. Aufl., 1904, Bd. II, S. 317.
[2]) Cippolina, Berl. klin. Wochenschr. 1901, S. 544.

Kochsalzgehalt von Nahrungsmitteln [1]).

	Kochsalzgehalt in % der natürlichen Substanz
Milch und Milchprodukte:	
Milch	0,16 0,18
Butter, gesalzen	1,00
„ ungesalzen	0,02
Parmesankäse	2,11
Chester „	1,75
Edamer „	2,57
Emmenthaler Käse	2,43
Gorgonzola „	2,34
Holländer „	2,60
Eier:	
Ei (gesamt) vom Huhn	0,14
Eiweiss „	0,19
Eigelb „	0,02
Kaviar	6,18—11,18
Fleisch und Fisch:	
Rindfleisch, mager	0,1
Schabefleisch	0,09
Schellfisch	0,59
Hecht	0,1
Fleisch- u. Fischkonserven etc.:	
Schinken, roh	4,15—5,86
„ gekocht	1,85—5,35
Corned Beef	2,04
Schlackwurst	2,77
Stockfisch, ungesalzen	0,19
„ gesalzen	3,56
Schellfisch, geräuchert	2,06
Heilbutte, geräuchert und gesalzen	12,97
Lachs, gesalzen	10,87
Hering „	14,47
Kabeljau „	19,68
Sardellen „	20,59
Gänseleberpastete	2,22
Zungenpastete	5,98
Hummerpastete	2,38
Anchovispastete	40,10
Fleischsaft „Puro“	2,63
Liebigs Fleischextrakt	3,49
„ „ pepton	12,66
Cibils Extrakt	13,54
Getreide- und Hülsenfrüchte:	
Weizen	0,02
Roggen	0,01
Gerste	0,04
Hafer	0,05
Reis	0,01
Hirse	0,02
Buchweizen	0,05
Feldbohnen	0,09
Gartenbohnen	0,05
Erbsen	0,06
Linsen	0,23
Mehle:	
Hafermehl	0,16
Reismehl	0,01
Buchweizengries	0,06
Nestles Kindermehl	0,29
Mufflers steril. Kindernahrung	0,41
Löfflunds Kindermehl	0,07
Kufekes „	0,09
Rademanns „	0,03
Gemüse etc., roh:	
Kohlrabi	0,08
Rettig	0,06
Radieschen	0,02
Sellerie	0,31
Meerrettig	0,02
Gurke	0,07
Blumenkohl	0,08
Spinat	0,21

[1]) Aus Strauss, Diätbehandlung etc. Berlin 1908, S. 236 ff.

	Kochsalzgehalt in % der natürlichen Substanz
Kartoffeln	0,06
Topinamburknollen	0,07
Champignons	0,06
Speisemorchel	0,01
Kopfsalat	0,13
Römischer Salat	0,07
Büchsengemüse:	
Spargel	0,83
Tomaten	0,14
Erbsen	0,67
Schnittbohnen	0,83
Salatbohnen	0,66
Früchte:	
Pflaumen	0,003
Aprikosen	0,004
Kirschen	0,01
Weintrauben	0,01
Erdbeeren	0,02
Stachelbeeren	0,05
Feigen	0,02
Apfelsinen	0,06
Zitronen	0,04
Brot:	
Weissbrot	0,48—0,7
Schwarzbrot	0,75
Zwieback	0.38

Tischfertige Speisen.	Kochsalz in einem für eine Person berechneten Quantum g
Eier, Mehlspeisen:	
Rührei	2,4
Setzei	0,5
Eierkuchen	2,7
Mehlklösse	2,7
Apfelpudding	0,1
Fleischspeisen:	
Rinderfilet	1,9
Filet-Beefsteak	3,1
Rohes „	3,0
Gulasch	2,5
Roastbeef	2,8
Kalbsschnitzel	2,8
Kalbsleber	4,1
Schweinebraten	2,3
Fisch, gekocht	4,0
Suppen und Saucen:	
Bouillon von Rindfleisch	1,8—2,6
Milchsuppe	0,7
Griessuppe	1,85
Spargelsuppe	2,34
Kartoffelsuppe	1,38
Sardellensauce	1,0—3,6
Buttersauce	1,4
Breiige Speisen, Gemüse etc.:	
Milchgries	1,7
Milchreis	1,7
Kartoffelbrei	0,9
Spinat	2,9
Blumenkohl	0,5
Spargel	2,7
Kohlrabi	3.5
Saure Linsen	2,9
Morcheln	0,67
Champignons	0,5
Grüner Salat	0,78
Gurkensalat	1,3
Tomatensalat	1,42
Meerrettig	0,75

Standard-Kost bei Diabetes[1]).

	Eiweiss g	Fett g	Alkohol g	Kalorienwert
8 Uhr:				
100 g Schinken	25	36	—	
1 Tasse Tee	—	—	—	
1 Gläschen Kognak . . .	—	—	8.5	des 1. Frühstücks = 497.
$10^1/_2$ Uhr:				
2 Eier mit 10 g Butter oder	14	11	—	
Speck gebraten	—	8	—	des 2. Frühstücks = 234.
1 Uhr:				
1 Tasse Bouillon mit 15 g Knochenmark	—	14	—	
Salm (im Grill geröstet) 80 g	18	11	—	
Spargel $^1/_3$—$^1/_2$ Pfund mit 20 g Butter	—	16	—	
Geräucherte Ochsenzunge 30 g	8	6	—	
Kapaun 100 g	17	12	—	
Salat mit 5 g Essig und 1 Löffel Öl	—	15	—	
$^1/_2$ Flasche Burgunder . .	—	—	30	des Mittagessens = 1074.
5 Uhr:				
1 Tasse Tee, 1 gekochtes Ei	7	6	—	
1 Gläschen Kognak . . .	—	—	8,5	des Vespertees = 144.
$7^1/_2$ Uhr:				
150 g kalter Braten . . .	57	8	—	
Mayonnaise aus 1 Eidotter und 1 Löffel Öl mit Gewürz und einigen Tropfen Essig	3	18	—	
Rohe Gurke mit 5 g Essig und 1 Löffel Öl, Salz und Pfeffer	—	15	—	
15 g Gorgonzola	4	5	—	
$^1/_2$ Flasche Moselwein . .	—	—	25	
1 Tasse Kaffee mit 1 Esslöffel Rahm	—	5	—	des Abendessens = 912.
10 Uhr:				
1 Gläschen Kognak mit Selterswasser	—	—	8,5	
	ca. 150 g	185 g	80 g	ca. 2900 Kal.

[1]) Aus von Noorden, Die Zuckerkrankheit und ihre Behandlung. Berlin 1901, S. 242.

Äquivalenttabelle für Kohlehydrate[1]).

	Prozentgehalt an Kohlehydraten %	20 g Weissbrötchen entsprechen g
Roggenbrot	ca. 50	24
Kommisbrot		
Pumpernickel	45—48	26
Graham-Schrotbrot		
Konglutinbrot	40	30
Aleuronatbrot		
Albert-Bisquits	88	14
Kakaopulver, rein	ca. 30	40
Mehl:		
Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais. Hirse, Buchweizen	75—80	15
Stärkemehl:		
von Kartoffeln, Weizen, Tapioka, Reis, Sago, Maizena, Mondamin	82	14
Bohnen-, Erbsen-, Linsenmehl	58	20
Aleuronatmehl	7	170
Nudeln, Maccaroni, Grünkern	80	15
Hafer	60	20
Reis	70	17
Gerste	66	18
Erbsen, Linsen, Bohnen (trockene Samen)	53	23
Erbsen, Bohnen, Saubohnen (ausgekernt, frisch)	30	40
Kartoffeln i. Sommer	16—18	70
„ „ Winter	20—22	60
Sellerie	12	100
Kirschen, süss	10—12	100—120
„ sauer	8—10	120—150
Äpfel	8—10	120—150
Birnen		
Zwetschen (deutsche)	6—8	150—200
Erdbeeren	5—7	170—240
Stachelbeeren, reif	7—8	150—170
„ unreif. zum Einmachen	2,4	500
Johannisbeeren	6—8	150—200
Mirabellen, Pflaumen, Reineclauden	4	300
Aprikosen	4—6	200—300
Pfirsich		
Himbeeren	4—5	240—300
Heidelbeeren	5	240
Brombeeren	4	300
Preisselbeeren	1—2	600—1200
Ananas (sehr süss!)	8	150
Orangen	5—6	200—240 (mit Schale)
		ccm
Vollmilch	ca. 4—5	ca. 275
Guter Süssrahm	ca. 2,5—3	400—800
Saure Milch	ca. 4	ca. 300
Kefyr (2—3tägig)	ca. 2,5	ca. 480
Bayr. Exportbier	4,5—5,5	215—275
Pilsener „	3,8—4,0	300—320
Helles Bier	2,5—3,0	400—480
Lichtenhainer	2,0—2,5	480—600
Grätzer	2,1	600

[1]) Aus von Noorden, Die Zuckerkrankheit und ihre Behandlung, Berlin, 1901, S. 291 ff.

Tabelle der wichtigsten Atomgewichte.

O = 16,00.

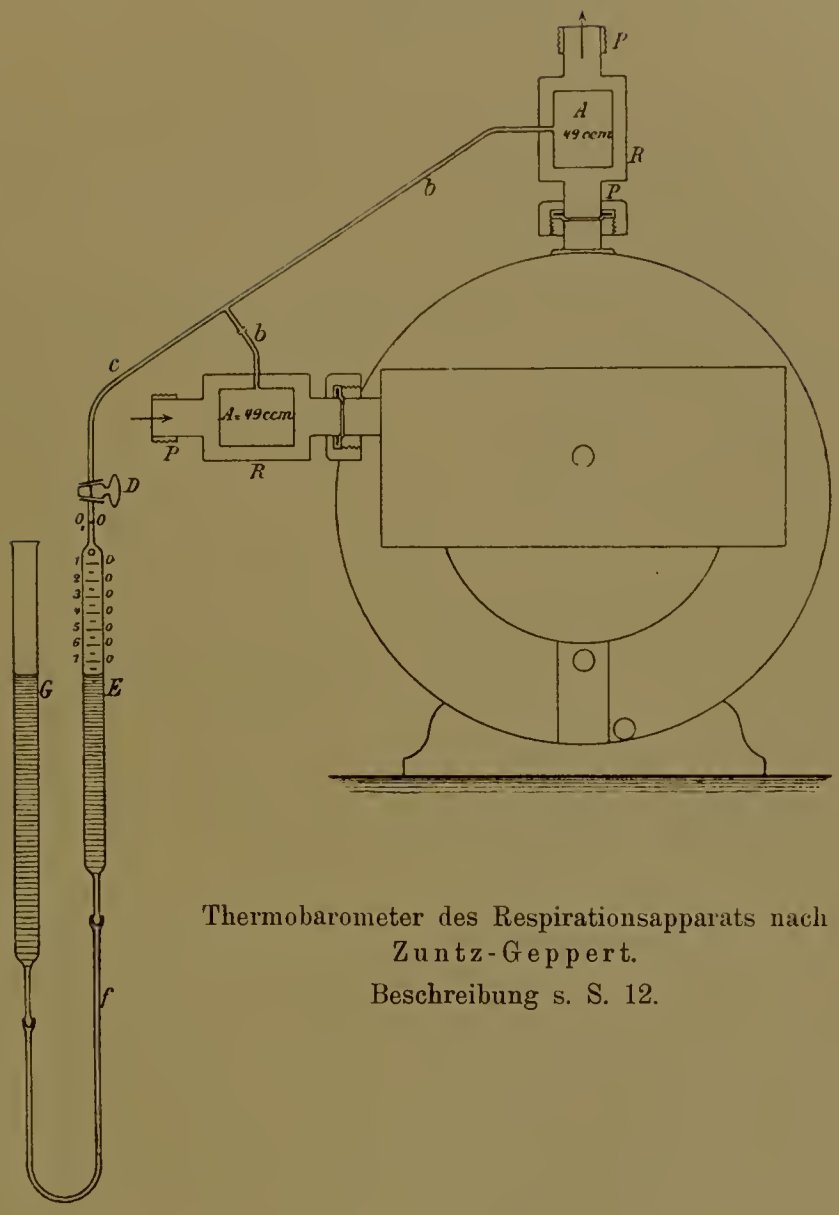
Zeichon	Name	Atom-gewicht	Zeichen	Name	Atom-gewicht
Ag	Silber	107,93	Li	Lithium	7,03
Al	Aluminium	27,1	Mg	Magnesium	24,36
As	Arsen	75,0	Mn	Mangan	55,0
Au	Gold	197,2	Mo	Molybdän	96,0
B	Bor	11,0	N	Stickstoff	14,01
Ba	Baryum	137,4	Na	Natrium	23,05
Bi	Wismut	208,0	Ni	Nickel	58,7
Br	Brom	79,96	O	Sauerstoff	16,00
C	Kohlenstoff	12,00	Os	Osmium	191
Ca	Calcium	40,1	P	Phosphor	31,0
Cd	Cadmium	112,4	Pb	Blei	206,9
Cl	Chlor	35,45	Pd	Palladium	106,5
Co	Kobalt	59,0	Pt	Platin	194,8
Cr	Chrom	52,1	S	Schwefel	32,06
Cu	Kupfer	63,6	Sb	Antimon	120,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,4
Fe	Eisen	55,9	Sn	Zinn	119,0
H	Wasserstoff	1,008	Sr	Strontium	87,6
Hg	Quecksilber	200,0	U	Uran	238,5
Ir	Iridium	193,0	W	Wolfram	184,0
J	Jod	126,97	Zn	Zink	65,4
K	Kalium	39,15			

Die Abbildungen entstammen folgenden Katalogen:

Abb. 1—7 u. 20: Verein. Fabr. für Labor.-Bedarf, Berlin.
Abb. 10—12: Fr. Schmidt u. Haensch, Berlin.
Abb. 13: Fabr. wissenschaftl. Appar., Goetze, Leipzig.
Abb. 14 u. 15: Lautenschläger, Berlin-Frankfurt.

Anhang.

Abb. 20.



Thermobarometer des Respirationsapparats nach Zuntz-Geppert.

Beschreibung s. S. 12.

Register.

Ätherschwefelsäuren, Bestimmung im Urin nach Baumann 105.
— — — — nach Salkowski 104.
— Werte 104.
Albumin und Globulin, getrennte Bestimmung nach Hofmeister u. Pohl 62.
— —, Verhältnis im Eiweissharn 63.
Alkaptonsäuren 68, 113.
Alkaptonurie 2, 115.
Aminosäurenstickstoff, Bestimmung im Urin nach Krüger-Schmid 57.
— — Werte 58.
Aminosäuren, Bestimmung im Harn nach Henriques-Frey-Gigon 59.
Ammoniak, Bestimmung im Urin nach Krüger-Reich-Schittenhelm 39.
— — — — nach Ronchèse-Malfatti 153.
— — — — nach Schlösing-Neubauer 37.
— — — — nach Spiro 46.
—, Werte 39.
Aschenanalyse 121.
Atemluft, Azetongehalt 85.
—, Kohlensäuregehalt 10.
Azeton, Bestimmung im Urin nach Merk 85. 86.
— — — — nach Messinger-Huppert 83.
—, Werte im Urin 85.
— und Azetessigsäure, getrennte Bestimmung nach Embden und Schliepp 87.
— — —, Werte 88.

Benzoësäure, Bestimmung 107.
Bilanzversuche 1, 2.
Blut, chemische Untersuchung 148.
—, Fettbestimmung nach Klemperer und Umber 150.
—, Gesamtstickstoffbestimmung 148.
—, Harnsäurebestimmung 149.
Blut, Lecithinbestimmung nach Peritz und Glikin 151.
—, Reststickstoffbestimmung 148.
—, Zuckerbestimmung, kolorimetrisch 149.
— — mit Reduktionsmethode 150.
Bombe, kalorimetrische 24.
— — Bestimmung des Wasserwerts 30.

Chlor, Bestimmung im Kot 143.
— — nach Neumann 125.
— — im Urin nach Mohr 99.
— — nach Volhard-Falck-Arnold 97.

Dextrose, Eigenschaften 68.
Diabetes 2, 85.
Drehung, spezifische der Zuckerarten 68.

Eisen, Bestimmung nach Neumann 129.
— -gehalt des Urins 132.
Eiweiss, Bedarf, minimaler 21.
—, Bestimmung im Urin 61.
— -quotient im Urin 63.
— -stoffwechsel 21.
— -umsatz 22.
— -zersetzung 7, 21, 22.
Energiebilanzversuche 2.
Energiestoffwechsel 6.
Energieumsatz, Bestimmung nach Pettenkofer-Voit 9.
— — nach Zuntz-Geppert 11.
Energieverbrauch, Berechnung nach Zuntz-Geppert 20.
Enteiweissung des Urins 61.
Extraktionsapparat für Flüssigkeiten 89.

Fäzes, s. a. Kot.
— Analyse 132.
Fett, Bestimmung im Blut 150.
— — — Kot nach Fr. Müller 138.

Fett, Bestimmung im Kot nach Kumagawa und Suto 141.
— — in der Nahrung 147.
Fettresorption 22.
Fettstoffwechsel 22.

Gärungsfähigkeit der Zuckerarten 68.
Gärungssaccharometer nach Lohnstein 69.
Gesamtschwefel, Bestimmung im Urin nach Schulz-Konschegg 105.
Gesamtstickstoff nach Kjeldahl, Bestimmung im Blut 148.
— — — — im Kot 133.
— — — — in der Nahrung 147.
— — — — im Urin 33.
Globulin und Albumin, Verhältnis im Eiweissharn 63.
Glukuronsäuren, gepaarte, Bestimmung nach Neuberg und Neimann 79.
— —, Eigenschaften 68.
Grundumsatz 19.

Harnanalyse 31.
Harnsäure, Bestimmung im Blut 149.
— — im Urin nach Krüger-Schmid 50.
— — — — nach Ludwig-Salkowski 48.
— — — — nach Hopkins-Folin-Shaffer 53.
Harnsäure, Werte 50.
Harnstoff, Bestimmung im Urin nach Mörner-Sjöqvist-Folin 43.
—, — im Urin nach Pflüger-Bleibtreu 41.
—, — im Urin nach Spiro 46.
—, Werte 45.
Hautsekretion, Bestimmung 11.
Hippur- und Benzoësäure, Bestimmung im Urin nach Wiechowski 107.
Homogentisinsäure, Bestimmung nach Baumann 113.

Indikan, Bestimmung im Urin nach Obermayer-Wang-Maillard 112.
Isomaltose, Eigenschaften 68.

Kalium, Bestimmung im Kot 144.
—, — im Urin nach Autenrieth und Bernheim 91.
Kalorienbedürfnis 2.
Kalorimetrie, direkte und indirekte 6.
— von Nahrung, Harn, Kot etc. 24.
Kalzium, Bestimmung im Kot 143.
Kalzium, Bestimmung im Urin gravimetrisch 93.
— — — titrimetrisch 95.
Kjeldahl-Verfahren 33.
Kochsalz, Ausscheidung bei Nephritis 24.
—, Bestimmung nach Mohr 99.
—, — nach Neumann 125.
—, — nach Volhard-Falck-Arnold 97.
Kohlehydrate, Bestimmung nach Liebermann 137.
—, Resorption 22.
—, Stoffwechsel 22.
Kohlensäureausscheidung beim Erwachsenen 18.
— — Kind 19.
—, Bestimmung in der Atemluft 10.
Kohlenstoff, Bestimmung im Urin 32.
Konservierung des Urins 4, 5.
Kot, s. a. Fäzes.
—, Abgrenzung 5.
—, Analysenwerte, des normalen 154.
—, Cellulosebestimmung 145.
—, Fettbestimmung nach Fr. Müller 138.
—, — nach Kumagawa und Suto 141.
—, Fettgehalt 140.
—, Gesamtstickstoff-Bestimmung 133.
—, Kohlehydrate nach Liebermann 137.
—, Mineralbestandteile 143.
—, Purinbasen, Bestimmung nach Krüger-Schittenhelm 134.
—, Trocknung und Trockensubstanz-Bestimmung 132.
Kreatinin, Bestimmung im Urin nach Folin 118.

Lävulose, Eigenschaften 68.
Laktose, Eigenschaften 68.
Lecithin, Bestimmung im Blut 156.

Magnesium, Bestimmung im Kot 143.
—, — im Urin, gravimetrisch 93.
— — — — titrimetrisch 96.
Maltose, Eigenschaften 68.

Nahrungsanalyse 146.
Nahrung, Fettbestimmung 147.
—, Gesamtstickstoff 147.
—, Kohlehydrate 147.
—, Purinkörper 147.
—, Salzgehalt 147.
—, Trockensubstanz 147.
—, Wassergehalt 147.

Natrium, Bestimmung im Kot 144.
—, — im Urin nach Autenrieth und Bernheim 91.
Nephritis, Kochsalzausscheidung 24.
Neutralschwefel, Bestimmung im Urin 107.
Normallösungen, Herstellung:
1/10 N.-Jod 83.
1/2 N.-Kaliumbichromat 118.
1/20 N.-Kaliumpermanganat 53.
1/1 N.-Natronlauge.
1/5 N.-Natronlauge 34.
1/10 N.-Natronlauge 59.
1/10 N.-Rhodanammonium 97.
1/5 N.-Salzsäure 59.
1/10 N.-Salzsäure 96.
1/5 N.-Schwefelsäure 34.
1/10 N.-Schwefelsäure 59.
1/10 N.-Silbernitrat 97.
1/10 N.-Thiosulfat 82.
Nukleinstoffwechsel 23.

Osazone, Unterscheidung 68.
Oxalsäure, Bestimmung nach Autenrieth und Barth 110.
β-Oxybuttersäure, Bestimmung im Urin nach Magnus-Levy 89.
—, Eigenschaften 68.

Pentosen, Bestimmung im Urin nach Neuberg und Wohlgemuth 81.
—, Eigenschaften 68.
Phenol, Bestimmung im Urin nach Kossler-Penny-Neuberg 115.
Phosphaturie 102.
Phosphorsäure, Bestimmung im Urin nach Pinkus-Neubauer 100.
—, Bestimmung im Kot 143.
—, — nach Neumann 127.
Polarisation, Bestimmung des Zuckers durch — 64.
—, optisches Prinzip 64.
Purinbasen, Bestimmung im Urin nach Camerer-Arnstein 55.
—, — im Urin nach Krüger-Schmid 50.
—, — im Kot nach Krüger-Schittenhelm 134.
Purinkörper-Ausscheidung 23.
Purinfreie Kost 23.

Reduktionstabelle für Cu_2O und Traubenzucker nach Pflüger 77.
Respirationsapparat nach Pettenkofer-Voit 6, 9.
Respirationsapparat nach Zuntz-Geppert 7, 11.
Respirationskalorimeter 6.
Respiratorischer Quotient, Nüchternwerte 8, 18.
Reststickstoff, Bestimmung im Blut 148.

Salzsäure, Bestimmung nach Neumann 125.
Salzstoffwechsel 23.
Sauerstoffverbrauch, respiratorischer beim Erwachsenen 18.
— — beim Kind 19.
Schwefel, Bestimmung in festen Substanzen nach Neumann und Meinertz 144.
—, Bestimmung im Kot 143.
—, — im Urin 102.
Schwefelsäure, gesamte, Bestimmung im Urin 102.
Stoffwechsel, Ausgaben 4.
—, intermediärer 2.
Stoffwechselversuch, Aufgaben 1.
—, Einteilung 6.
—, Nahrungszusammenstellung 2, 3.
—, Versuchsbedingungen, allgemeine 2.
—, am Tier 153.
Sulfatschwefelsäure, Bestimmung im Urin 105.

Urin, Azetessigsäure 88.
—, Azeton 85.
—, Ätherschwefelsäure 104.
—, Aminosäuren 58.
—, Ammoniak 39.
—, Analysenwerte des normalen — 154.
—, Benzoësäure 110.
—, Eisen 132.
—, Enteiweissung 61.
—, Gesamtschwefel 106.
—, Gesamtschwefelsäure 103.
—, Gesamtstickstoff 37.
—, Glukuronsäure 81.
—, Harnsäure 50.
—, Harnstoff 45.
—, Hippursäure 110.
—, Homogentisinsäure 115.
—, Indikan 113.
—, Kalzium 95.
—, Klärung zur Polarisation 67
—, Kochsalz 98.
—, Kreatinin 119.
—, Kresol 118.
—, Magnesium 95.
—, Neutralschwefel 107.

Urin, Oxalsäure 111.
—, β-Oxybuttersäure 91.
—, Phenol 118.
—, Phosphorsäure 102.
—, Purinbasen 53.
—, Sammeln und Konservieren 4.
—, Trockenrückstand 32.
—, Uroleuzinsäure 115.
—, Veraschung grosser Mengen nach Neumann 124.
—, Wasserbestimmung 31.
—, Zystin 121.

Veraschung, feuchte nach Neumann 123.
— grosser Harnmengen — — 124.
—, trockene 121.
Verbrennungskoeffizienten der organischen Stoffe 8.

Wasserbestimmung im Urin 31.
Wasserstoffwechsel 24.
Wasserwert der kalorimetrischen Bombe, Bestimmung 30.

Zellulose, Bestimmung im Kot nach Simon und Lohrisch 145.
Zersetzungen im Körper, Repräsentanten der — 7.
Zuckerarten, Reaktionen u. Unterscheidung 68.
Zucker, Bestimmung im Blut kolorimetrisch 150.
— — mit Reduktion 149.
— — im Harn, gravimetrisch nach Allihn-Pflüger-Volhard 74.
— — — — , polarimetrisch 64.
— — — — titrimetrisch nach Pavy-Sahli 71.
— — — — — durch Vergärung nach Lohnstein 69.
Zystin, Bestimmung nach Gaskell 120.
Zystinurie 2, 121.